

**Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels
Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Julia Zakel

geboren in Tübingen

Marburg, 2014

Die vorliegende Arbeit wurde von Dezember 2010 bis April 2014 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg zu gleichen Teilen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling und Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkenziffer: 1180) als Dissertation am 14. April 2014 angenommen.

Fachgutachter: Prof. Dr. B. Roling und Prof. Dr. K.-M. Weitzel

Tag der mündlichen Prüfung: 19.05.2014

Für meine Mutter

Wer unter die Oberfläche dringt,
tut es auf eigene Gefahr.

Oscar Wilde (1854-1900)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. B. Roling sowie Herrn Prof. Dr. K.-M. Weitzel für das interessante Thema, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie für eine freundliche Unterstützung und zahlreiche Anregungen bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern beider Arbeitskreise für die gute Zusammenarbeit, die anregenden Gespräche, aufmunternde Kaffeepausen und hilfreichen Ratschläge bedanken. Insbesondere danke ich meinen Büromitbewohnern Thomas Jänsch und Veronika Wesp für das angenehme Arbeitsklima.

Ich bedanke mich ebenfalls herzlich bei C.R. Mariappan und Julia Siebert-Krümpelmann für die Einführung in die Glasherstellung, Johannes Martin für die Bereitstellung weiterer Glasproben, Marco Balabajew für die Zusammenarbeit bei den Polarisationsexperimenten, Michael Gellert für so manche technische Hilfestellung, Pramod Menezes, Lisa Rossrucker und David Budina für die Durchführung der BIIT-Experimente, Susanne Schulze und Veronika Wesp für die gemeinsame Arbeit an PPX, sowie Martin Schäfer für das Schreiben und Bereitstellen des Simulationsprogramms.

Meinen Vertiefungs- und Bachelorstudenten Markus Dörr und Vivane Heddinga danke ich für ihr Engagement während ihrer Mitarbeit an den Glasprojekten.

Ein großer Dank geht auch an Uwe Linne und Jan Bamberger aus der MS-Abteilung für die gute Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung bei Reparaturen an dem hier verwendeten ToF-SIMS. Im gleichen Zuge danke ich auch den Mitarbeitern des ION-TOF Servicetelefons für viele hilfreiche Kniffe und Hinweise.

Für die aufmerksame Korrektur dieser Arbeit und die damit verbundene investierte Zeit und konstruktive Kritik möchte ich mich bei Thomas Jänsch, Marco Balabajew und Martin Schäfer bedanken.

Mein größter Dank jedoch gilt meiner Familie und meinem Freund Karsten für die Unterstützung und den Rückhalt in allen Lebenslagen.

Kurzzusammenfassung

Julia Zakel

Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

In dieser Arbeit wird das Verhalten von ionenleitenden, bioaktiven Gläsern und Polymermembranen untersucht. Dabei kommt hauptsächlich die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) zum Einsatz. Damit kann eine dreidimensionale Darstellung der Elementverteilung in einer Probe geschaffen werden.

Nach der Synthese von bioabsorbierbaren Gläsern der allgemeinen Formel CaXA ($X\%$ CaO ; $(55-X)\%$ A_2O ; 45% P_2O_5 mit $X = 20, 30, 40, 50$ und $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und dem bioaktiven Glas 46S4 ($46,4\%$ SiO_2 ; $25,2\%$ Na_2O ; $25,2\%$ CaO ; $3,2\%$ P_2O_5) werden zwei unterschiedliche Experimente daran angewendet. Zum einen wird eine elektro-thermische Polarisierung durchgeführt. Dabei wird bei erhöhter Temperatur ein elektrisches Feld an das Glas angelegt, was zur Ausbildung einer Natrium-Verarmungszone unter der Anodenseite des Glases führt. Durch eine Kombination von Impedanzspektroskopie, Depolarisationsstrommessungen und ToF-SIMS-Tiefenprofilierung kann die Bildung der Verarmungszone beobachtet werden, sowie deren Dicke bestimmt und die darin gespeicherte Ladung ermittelt werden.

Anschließend wird der Einfluss der Polarisierung auf die Bioaktivität der Gläser überprüft. Bioaktive Gläser sind in der Lage, beim Kontakt mit Gewebe oder Knochen des menschlichen Körpers knochenähnliches Material an ihrer Oberfläche auszubilden und so eine feste Bindung mit dem Gewebe einzugehen. Für die Untersuchung der Bioaktivität werden sie für einige Zeit in eine Lösung eingelegt, die den Ionengehalt und pH-Wert von Gewebsflüssigkeit genau nachbildet (simulierte Körperflüssigkeit). Die anschließende Analyse der Oberfläche zeigt einen deutlichen Einfluss der Polarisierung auf die Bioaktivität und das Löslichkeitsverhalten der Gläser.

Zum anderen wird die Technik des bombardement-induzierten Ionentransports (BIIT) auf die Gläser und Polymermembran angewendet. Dabei werden mit Hilfe eines geleiteten Ionenstrahls Alkaliionen auf der Oberfläche deponiert. Dadurch entsteht ein elektrischer Potentialgradient, der zur Wanderung der Ionen durch das Material führt. Mit ToF-SIMS kann dieses Diffusionsprofil gemessen werden. Anschließend wird mit Hilfe der *Nernst-Planck-Poisson*-Gleichungen das Tiefenprofil mit der Theorie verglichen. Dabei können die konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten der Alkaliionen berechnet werden.

Abstract

Julia Zakel

Depth profiling on ion conducting glasses by means of time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS)

In this thesis the behavior of ion-conducting bioactive glasses and polymer membranes is examined. For the analysis, time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) is mainly used. Thus, a three-dimensional representation of the distribution of elements in the sample is provided.

After the synthesis of the bioabsorbable glasses of the general formula CaXA ($X\%$ CaO ; $(55-X)\%$ A_2O ; 45% P_2O_5 with $X = 20, 30, 40, 50$ and $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) and the bioactive 46S4 glass (46.4% SiO_2 , 25.2% Na_2O , 25.2% CaO , 3.2% P_2O_5) two different experiments are carried out. First, an electro-thermal poling experiment is performed. In this case, an electric field is applied to the glass at an elevated temperature, resulting in a formation of a sodium depletion region under the anode. Combining impedance spectroscopy, depolarization current measurement and ToF-SIMS depth profiling the formation of the depletion region can be observed. The thickness of the depletion layer and the amount of the stored charge can be determined as well.

Subsequently, the influence of the polarization on the bioactivity of the glasses is tested. Bioactive glasses are able to form bone-like material on their surface when they come in contact with tissue or bones of the human body and so they strongly bind to the organic material. To study the bioactivity the polarized glasses are placed temporarily in a solution that exactly replicates the conditions of the human body like ion content and pH (simulated body fluid). The subsequent analysis of the surface shows a clear influence of the polarization on the bioactivity and the solubility of the glasses.

On the other hand, the technique of the bombardment induced ion transport (BIIT) is applied to the glasses and polymer membrane. Thereby alkali ions are deposited on the surface of the samples using an guided ion beam. This produces a electrical potential gradient that leads to the migration of ions through the material. With ToF-SIMS this diffusion profile can be measured. The depth profile is then compared with the theory using the *Nernst-Planck-Poisson* equations. Finally, the concentration dependent diffusion coefficient of the alkali ions can be calculated.

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Abb.	Abbildung
ac	<i>alternating current</i> (Wechselstrom)
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AFM	<i>atomic force microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)
AG	Aktiengesellschaft
BIIT	bombardement-induzierter Ionentransport
bg	<i>background</i> (Hintergrund)
BO	<i>bridging oxygen</i> (verbrückender Sauerstoff)
bzw.	beziehungsweise
CVD	<i>chemical vapour deposition</i> (Gasphasenabscheidung)
dc	<i>direct current</i> (Gleichstrom)
DSC-S	<i>dual source column for sputtering</i> (Zweiquellen-Sputterkanone)
DTA	Differentialthermoanalyse
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
et al.	<i>et alii</i> (und andere)
etc.	<i>et cetera</i> (und die übrigen Dinge)
exp.	experimentell
FIB	<i>focused ion beam</i> (fokussierter Ionenstrahl)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
HCA	<i>Hydroxyl Carbonate Apatite</i> (Hydroxycarbonat-Apatit)
ICP-MS	<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> (Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma)
KGaA	Kommanditgesellschaft auf Aktien
Ldt.	<i>limited</i> (limitiert)
LMIG	<i>liquid metal ion gun</i> (Flüssigmetall-Ionenkanone)
MAE	Mischalkaliefekt
max	maximal
mc	<i>maximum ion count</i> (maximales Ionensignal)
MCP	<i>microchannel plate</i> (Mikrokanalplatte)
NBO	<i>non-bridging oxygen</i> (nichtverbrückender Sauerstoff)
NPP	<i>Nernst-Planck-Poisson</i>
p.a.	<i>pro analysi</i> (für die Analyse)

pol	Polarisations-
ppm	<i>parts per million</i> (der millionste Teil)
PPX	Poly- <i>p</i> -xylylen
PSS	Poly-4-styrolsulfonat
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rep	Repeller-
rms	<i>root mean square</i> (quadratisches Mittel)
SBF	<i>simulated body fluid</i> (simulierte Körperflüssigkeit)
SEM	<i>scanning electron microscope</i> (Rasterelektronenmikroskop)
sim.	simuliert
SIMS	<i>secondary ion mass spectrometry</i> (Sekundärionen-Massenspektrometrie)
spez	spezifisch
tbd	<i>to be done</i> (noch zu erledigen)
tc	<i>total ion count</i> (Totalionensignal)
ToF-SIMS	<i>time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i> (Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie)
TSC	<i>thermal stimulated current</i> (thermisch stimulierter Strom)
TSDC	<i>thermal stimulated depolarization current</i> (thermisch stimulierter Depolarisationsstrom)
TSPC	<i>thermal stimulated polarization current</i> (thermisch stimulierter Polarisationsstrom)
TSEE	thermisch stimulierte Elektronenemission
u.a.	unter anderem
US	<i>United States</i> (Vereinigte Staaten)
v.Chr.	vor Christus
vgl.	vergleiche
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Photoelektronenspektroskopie)
XRD	<i>X-ray diffraction</i> (Röntgenbeugung)
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Naturkonstanten, physikalische Größen und Formelzeichen

a	Aktivität
A	Fläche
a, b, k	Simulationsparameter
β	Heizrate
c	Konzentration
C	Kapazität
d	Dicke (kontextabhängig)
D	Diffusionskoeffizient, dielektrische Verschiebungsdichte
D_i	chemischer Diffusionskoeffizient
D_i^*	Selbstdiffusionskoeffizient
e	Elementarladung; $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}^{[1]}$
E	elektrisches Feld, Energie
E_{akt}	Aktivierungsenergie
ε	Permittivität
ε_0	Dielektrizitätskonstante; $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}^{[1]}$
ER	Erosionsrate
f	Frequenz
I	Strom
J	Stromdichte, Teilchenfluss
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante; $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}^{[1]}$
L	Länge (kontextabhängig), Induktivität
M	Molmasse
M	Molarität
μ	ionische Mobilität
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
n, N	Ionendichte
N_A	<i>Avogadro</i> -Konstante; $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}^{[1]}$
ϕ	thermodynamischer Faktor, Phasenwinkel
q, Q	Ladung
R	ohmscher Widerstand
ρ	Dichte, Raumladungsdichte
σ	Standardabweichung

σ_0	präexponentieller Faktor
σ_{dc}	spezifische Gleichstromleitfähigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
T_g	Transformationstemperatur
U	Spannung
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
ω	Kreisfrequenz
Y	Admittanz, Sputterausbeute
Z	Impedanz

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Gläser	4
2.1.1	Strukturmerkmale	5
2.2	Ionentransport in Gläsern	7
2.2.1	Diffusion im Festkörper	9
2.2.2	Elektromigration	10
2.3	Bioaktivität	11
2.3.1	Definitionen	11
2.3.2	Herstellungsverfahren	12
2.3.3	Oberflächenreaktionen	12
2.3.4	Testen auf Bioaktivität	14
2.4	Polymerfilme und -membrane	14
3	Experimentelle Methoden	16
3.1	Impedanzspektroskopie	16
3.1.1	Wechselstromlehre	16
3.1.2	Impedanzspektren ionenleitender Materialien	19
3.1.3	Durchführung der Messungen	20
3.2	Elektrothermische Polarisierung und TSDC / TSPC	20
3.2.1	Polarisierung ionenleitender Gläser	21
3.2.2	Durchführung der Messungen	23
3.3	Bombardement-induzierter Ionentransport	23
3.4	ToF-SIMS	26
3.4.1	Allgemeines Prinzip	27
3.4.2	Aufbau	28
3.4.2.1	Primärionenkanone	29
3.4.2.2	Sputterkanone	29
3.4.2.3	Massendetektor und Elektronenkanone	30
3.4.3	Messmodi	31
3.4.4	Matrixeffekte	33
3.4.5	Durchführung der Messungen	34
3.5	Das <i>Nernst-Planck-Poisson</i> -Modell	35

4	Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	Arrhenius-Plots und Leitfähigkeit von Gläsern	39
4.2	Elektrothermische Polarisierung ionenleitender Gläser	42
4.2.1	TSDC-Messungen	42
4.2.2	Elektrothermische Polarisierung und Impedanzspektroskopie	45
4.2.3	ToF-SIMS-Tiefenprofilierung	48
4.2.3.1	Polarisierung von 46S4	48
4.2.3.2	Polarisierung von CaX	54
4.2.4	Vergleich der Methoden Impedanzspektroskopie und ToF-SIMS	59
4.3	Studien zur Bioaktivität	60
4.3.1	Löslichkeitsexperimente an Ca30	60
4.3.2	Bioaktivitätsexperimente an 46S4	61
4.4	Tiefenprofilierung an Gläsern nach BIIT	70
4.4.1	Bombardement von Ca30 mit verschiedenen Alkaliionen	71
4.4.1.1	K ⁺ -Bombardement von Ca30	71
4.4.1.2	Cs ⁺ -Bombardement von Ca30	75
4.4.1.3	Rb ⁺ -Bombardement von Ca30	79
4.4.2	Bombardement von Ca30K und Ca30Rb mit verschiedenen Alkaliionen	80
4.4.2.1	Rb ⁺ -Bombardement von Ca30K und K ⁺ -Bombardement von Ca30Rb	80
4.4.2.2	Cs ⁺ -Bombardement von Ca30K und Ca30Rb	84
4.4.3	Zusammenfassung der BIIT-Experimente	86
4.5	Tiefenprofilierung an Polymermembranen nach BIIT	89
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
6	Experimenteller Teil	95
6.1	Verwendete Arbeitsmittel	95
6.1.1	Chemikalien	95
6.1.2	Geräte	95
6.1.3	Bearbeitungssoftware	96
6.2	Herstellung der Gläser	96
6.2.1	Darstellung von 46S4	96
6.2.2	Darstellung von CaX	97
6.3	Durchführung der Bioaktivitätsstudien	98
7	Literaturverzeichnis	100
8	Wissenschaftlicher Werdegang	106
9	Anhang	108

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Wagt man einen Blick in die zukünftigen Jahrzehnte, so wird die Menschheit auf der ganzen Welt mit einer Vielzahl an Problemen zu kämpfen haben. Hierbei seien nur einmal der Klimawandel und die wachsende Bevölkerungszahl und die damit verbundenen Konsequenzen, wie Ernährung, Trinkwasserversorgung und Energieverbrauch, genannt. Mit der Zahl der Einwohner wird sich aber vor allem in Deutschland die Struktur der Bevölkerung deutlich ändern, es wird sich ein demographischer Wandel vollziehen. Es wird erwartet, dass bis zur Mitte dieses Jahrhunderts jeder Dritte älter als 65 Jahre sein wird.^[2] Diese Bevölkerungsentwicklung hat erhebliche gesellschaftliche und politische Auswirkungen, wie zum Beispiel die Finanzierung der Sozialsysteme, Sicherstellung der Pflege, aber auch in der medizinischen Forschung und Versorgung werden größere Entwicklungen gemacht werden müssen.

Eine häufige Alterserkrankung ist die Osteoporose, bei der die Knochendichte abnimmt und den Knochen anfällig für Brüche macht. Bereits heutzutage ist die Osteoporose verantwortlich für etwa zwei Millionen Hüftbrüche im Jahr.^[3] Hüftprothesen bestehen in der Regel aus Metalllegierungen (CoCrMo-Legierung, Titanlegierungen), zum Teil in Verbindung mit Polyethen, und haben eine durchschnittliche Lebensspanne von 15-20 Jahren. Allerdings kommt es häufig zu Komplikationen, da der Körper Metall und synthetische Polymere abstößt und sich Narbengewebe an der Grenzfläche zwischen Implantat und Knochengewebe bildet.^[4] Eine Alternative wurde 1969 mit der Entdeckung von sogenanntem bioaktiven Glas gefunden. Bioaktive Gläser bestehen meist aus Na_2O , CaO , MgO , P_2O_5 und SiO_2 in unterschiedlichen Verhältnissen. Sie werden vom Körper nicht abgestoßen und verbinden sich mit dem menschlichen Knochengewebe, indem sie aktiv das Wachstum von knochenähnlichem Material auf der Oberfläche zulassen. Die Ausbildung von Narbengewebe bleibt aus. Das bioaktive Material wird bereits als Implantationsmaterial in Knochen oder Zähnen eingesetzt, zermahlen als Knochenauffüllung oder als Beschichtungsmaterial für herkömmliche Prothesen.^[5]

Mit der steigenden Bevölkerungsanzahl in Zukunft wächst auch der Energiebedarf. Um dabei den Klimawandel nicht noch weiter voranzutreiben, muss bei der Energieerzeugung der Ausstoß an klimaschädlichen Treibhausgasen wie CO_2 verringert werden. Durch Stromerzeugung mit Windkraftanlagen oder Solaranlagen kann ein sehr geringer Ausstoß an Treibhausgas erreicht werden. Die Bundesregierung hat sich zum Ziel gesetzt, dass bis 2050 mindestens 80% des Stromverbrauchs aus erneuerbaren Energien erzeugt werden (heute: 23,5%).^[6] Prinzipiell lassen sich mit Wind- und Solarkraft genug Energie erzeugen, um den steigenden Bedarf zu decken. Ein großes Problem dabei ist allerdings die Verfügbarkeit - Wind- und Sonnenenergie können nicht kontrolliert werden und sind somit auch nicht ständig auf Abruf verfügbar, wie das z.B. mit lager-

baren fossilen Brennstoffen der Fall ist. In Zeiten der Überproduktion (hohe Sonneneinstrahlung, wehender Wind) muss die überschüssige Energie gespeichert werden, damit sie in den Zeiten geringer Sonneneinstrahlung oder Windstille abgerufen werden kann. Das Energieproblem der Zukunft ist kein Energieerzeugungsproblem, sondern eher ein Energiespeicherproblem. Hierfür sind effiziente Energiespeicher von Nöten.

Als potentielle Energiespeichersysteme eignen sich zum einen Kondensatoren und Superkondensatoren, die Energie als elektrostatische Doppelschicht speichern. Hauptsächlich Verwendung finden allerdings Batterien und Akkumulatoren, vor allem Lithium-Ionen-Akkumulatoren aufgrund ihres geringen Gewichts und des niedrigen Reduktionspotentials. Hierbei besteht allerdings die Gefahr, dass sich die verwendeten flüssigen Elektrolyte bei Überladung selbst entzünden und Brände verursachen können. Abhilfe schaffen kann die Verwendung von ionenleitenden Festkörpern oder nicht brennbaren ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt.^[7]

Die in dieser Arbeit verwendeten Gläser sind ionenleitend - und sie zeigen bioaktives Verhalten. Dieses Material hat somit zwei bemerkenswerte Eigenschaften, die bei der Bewältigung der oben genannten Probleme von Nutzen sein können. Die bioaktiven Eigenschaften der Gläser lassen sich auch auf die ionenleitenden Eigenschaften zurückführen, bzw. durch sie beeinflussen. Daher ist es ein Anliegen, den Prozess des Ionentransports in diesen bioaktiven Gläsern zu erforschen und genauer zu verstehen.^[8,9]

Eine mögliche Methode zur Energiespeicherung ist die elektrothermische Polarisierung. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes bei hohen Temperaturen an das ionenleitende Glas führt zu einer Polarisierung der Probe, indem die Ionen wandern. Die so gespeicherte Energie kann beim Wiederaufheizen genutzt werden. Die Polarisierung der Gläser führt ebenfalls zu einer Änderung der Materialeigenschaften, wie chemische Beständigkeit oder Hydrophilie.^[10,11] Durch die Änderung der Materialeigenschaften hat die elektrothermische Polarisierung ebenfalls einen Einfluss auf die Bioaktivität des Glases.^[12,13] Bisher ist allerdings wenig bekannt über den Einfluss der Polarisierung auf die Löslichkeit von bioresorbierbaren Gläsern. In dieser Arbeit soll der Vorgang der Polarisierung an verschiedenen Glassystemen sowie der Einfluss auf die Bioaktivität untersucht werden.

Eine weitere Möglichkeit Materialeigenschaften gezielt zu verändern ist die Methode des bombardment-induzierten Ionentransports (BIIT). Dabei wird ein fokussierter Ionenstrahl auf die Probe geleitet und somit Ionen auf deren Oberfläche deponiert. Damit können zum einen Diffusionsprofile erzeugt werden, die gleichzeitig die Materialeigenschaften in den ersten hundert Nanometern unter der Probenoberfläche verändern. Zum anderen ist die Probenrückseite während des Bombardements mit einer Elektrode verbunden, sodass aus dem gemessenen Strom Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit der Probe gezogen werden können. Dabei ist im Gegensatz zu anderen Verfahren nur eine einzige Elektrode notwendig. Mit Hilfe des BIIT-Verfahrens können nicht nur Gläser, sondern auch andere Materialien wie dünne Polymerfilme hinsichtlich ihres Ionentransportverhaltens untersucht werden, und dabei gleichzeitig die Materialeigenschaften durch das Einbringen von Ionen verändert werden. Polymerfilme, wie das in dieser Arbeit verwendete PPX (Poly-*p*-xylylen) bilden sogenannte Elektrete, wenn sie ein makroskopisches elektrisches Feld an

der Oberfläche ausbilden, z.B. durch das Einbringen von Ladungsträgern.^[14] Diese Elektrete werden beispielsweise in Mikrofonen verwendet.

Für die Untersuchung der polarisierten Gläser sowie der Diffusionsprofile wurde in dieser Arbeit die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) verwendet. Diese Methode zur Festkörperanalyse wurde in den 1980er Jahren entwickelt und hat sich seitdem immer mehr etabliert. Hierbei wird die Probe mit Primärionen beschossen, wodurch sogenannte Sekundärionen aus der Probe herausgeschlagen und anschließend mit einem Flugzeit-Massenspektrometer detektiert werden. Damit wird eine detaillierte Information über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche erhalten. Wird zusätzlich während der Messung mit einer Sputterkanone die Oberfläche schichtweise abgetragen, so wird ein Tiefenprofil der Probe mit orts aufgelöster Elementinformation erhalten. Das Haupteinsatzgebiet der ToF-SIMS sind Metalle und Halbleiter, allerdings ist diese Methode auch auf eine Vielzahl von anderen Werkstoffen, wie Glas, Keramik, Kunststoffe, biologisches Material etc. anwendbar.^[15,16]

In dieser Arbeit soll der Ionentransport in den bioresorbierbaren Calciumphosphatgläsern CaXA ($X\%$ CaO; $(55-X)\%$ A₂O; 45% P₂O₅ mit $X = 20, 30, 40, 50$ und $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) und dem bioaktiven Glas 46S4 (46,4% SiO₂; 25,2% Na₂O; 25,2% CaO; 3,2% P₂O₅) genauer untersucht werden. Dazu wird an den Glasproben zunächst eine elektrothermische Polarisation durchgeführt, die mit Impedanzspektroskopie überwacht wird. Anschließend wird die Bioaktivität und das Lösungsverhalten der polarisierten Gläser studiert, um genaueres Verständnis über den Einfluss der Polarisation zu erhalten. An anderen Glasproben derselben Spezies sowie an dünnen PPX-Filmen wird mittels bombardement-induziertem Ionentransport (BIIT) ein Diffusionsprofil von Alkaliionen im Glas generiert. Die Glas- und Polymerproben werden nach den Polarisations- bzw. BIIT-Experimenten mit ToF-SIMS-Tiefenprofilierung untersucht. Dabei besteht die Herausforderung, die ToF-SIMS-Methode nicht nur auf unterschiedlichste Materialien anzuwenden, sondern dabei auch Materialübergänge (elektrischer Isolator - leitende Elektrode) während der Tiefenprofilierung zu meistern. Die erhaltenen Diffusionsprofile sollen abschließend mit Hilfe von theoretischen Rechnungen simuliert werden, um einen Zugang zu physikalischen Parametern (Diffusionskoeffizienten) zu erhalten.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Gläser

Glas gehört zu einem der faszinierendsten Materialien in der Natur. Bereits in der frühesten Geschichte (etwa 75 000 v.Chr.) benutzten die Steinzeitmenschen Klingen oder Pfeilspitzen, die aus Obsidianglas vulkanischen Ursprungs gefertigt wurden. Die ersten Produkte aus von Menschen hergestelltem Glas wurden in Ägypten und Mesopotamien gefunden und auf 7 000 v.Chr. datiert.^[17] Der größte Fortschritt in der Glastechnologie wurde mit der Erfindung des Glasblasens im ersten Jahrhundert v.Chr. gemacht. Seitdem konnten Glasgefäße oder auch Fenster in größerer Anzahl und besserer Qualität hergestellt werden, was vor allem von den Römern perfektioniert wurde. Nach dem Fall des Römischen Reiches war bis ins 18. Jahrhundert Venedig das Zentrum der Glasindustrie und produzierte u.a. auch Linsensysteme und Spiegel. Allmählich verteilten sich die Glasbläsermeister in ganz Europa, denn Produkte aus Glas wurden immer populärer. Infolgedessen verlor Venedig seine jahrhundertlange Vormachtstellung. Die erste Forschung am Werkstoff Glas betrieb Justus *von Liebig* (1803-1873), der erste moderne chemische Instrumente, Glasgerätschaften und den Silberspiegel erfand. Weitere sehr bekannte Pioniere auf dem Gebiet der Glasforschung waren u.a. Michael *Faraday* (1791-1867), der sich mit der Elektrolyse und Leitfähigkeit von Glasschmelzen beschäftigte, sowie Otto *Schott* (1851-1935), der weitreichende Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Glasherstellung und -vermarktung betrieb.^[17]

Glas ist definiert als ein anorganisches Schmelzprodukt, welches ohne Kristallisation erstarrt. Im Herstellungsprozess wird die heiße Glasschmelze abgekühlt, dabei nimmt das Volumen ab. (Abb. 2.1) Bei der Schmelztemperatur T_s setzt normalerweise die Kristallisation ein, was mit einer sprunghaften Volumenänderung einhergeht. Bei einem Glas hingegen verläuft die Abkühlung weiterhin unter linearer Volumenabnahme und es bildet sich eine unterkühlte Schmelze, in der aber weiterhin eine ständige Neuordnung der Teilchen stattfindet.^[18]

Für die Inhibition der Kristallation ist die Viskosität ausschlaggebend. Diese ist bereits in der Glasschmelze sehr hoch und steigt mit sinkender Temperatur immer weiter an. Erreicht die Viskosität bei weiterer Temperaturabnahme einen Wert von 10^{13} Poise, kommt die Molekülbewegung praktisch zum Erliegen, sodass keine Ausbildung von geordneten Strukturen mehr möglich ist und das Glas als amorphe Schmelze erstarrt. Die Translationsbewegungen werden "eingefroren". In diesem Übergangsbereich zeigt das T - V -Diagramm ein leichtes Abknicken. Dieser Bereich wird als Transformationstemperatur oder Glasübergangstemperatur (T_g) definiert. Unterhalb dieser Temperatur bildet sich ein Glas. Die Glasstruktur ist sehr komplex, sie verfügt über eine gewisse Nahordnung, aber über keine Fernordnung. Die Beschaffenheit dieser Nahordnung hängt auch

sehr stark von der Abkühlrate im Herstellungsprozess ab. Bei einer schnelleren Abkühlrate haben die Moleküle weniger Zeit sich zu ordnen, und es entsteht ein thermodynamisch instabileres Glas als durch langsames Abkühlen. Diese Abhängigkeit der Glaseigenschaften von der thermischen Vorgeschichte während des Herstellungsprozesses führt zu einer schwierigeren Reproduzierbarkeit der Glasherstellung.^[19]

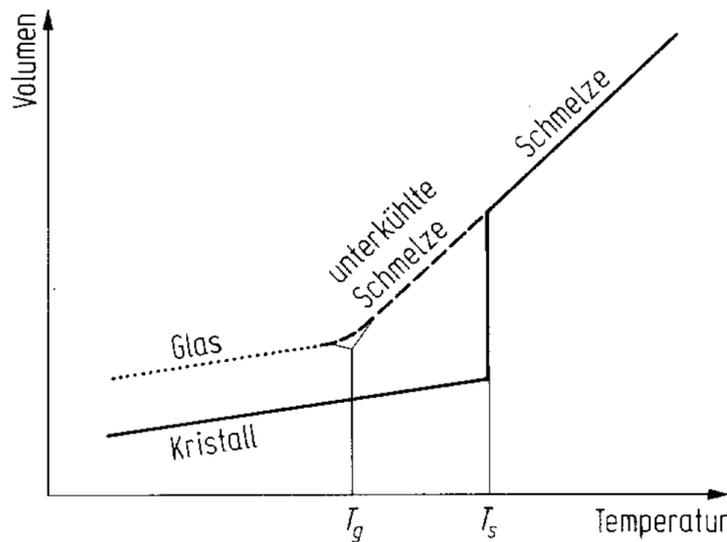


Abb. 2.1: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens bei der Glasherstellung.^[19]

2.1.1 Strukturmerkmale

Wie bereits erwähnt besitzen Gläser eine Nahordnung, verfügen aber über keine Fernordnung. Das bedeutet, dass in der Umgebung eines Atoms die Nachbaratome eine gewisse Ordnung aufweisen. Kleine Abweichungen von der idealen Kristallstruktur führen aber dazu, dass sich keine Fernordnung ausbildet. Das Netzwerk besitzt daher keine Periodizität oder Symmetrie hinsichtlich einer größeren Ausdehnung, wie sie ein regelmäßiges Kristallgitter aufweist. Traditionelle Gläser bestehen hauptsächlich aus einem Netzwerkformer wie SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 oder B_2O_3 . Diese Netzwerkformer spannen ein Grundgerüst aus z.B. $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern auf. Dabei bilden sich, wie auch bei kristallinem SiO_2 , verbrückende Si-O-Si Bindungen an den Ecken der Tetraeder. Eine breite Verteilung der Si-O-Si Bindungswinkel führt zu einer höheren Unordnung in der nächsten Sphäre. In Abb. 2.2 ist ein solches Tetraedernetzwerk von kristallinem vergleichend mit glasartigem SiO_2 dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Fernordnung des Kristallgitters (also die regelmäßige Wiederholung einer Elementarzelle) bei der Glasstruktur nicht gegeben ist. Die Ringe aus eckenverknüpften Tetraedern sind von unterschiedlicher Größe und die Anordnung der Atome kann nicht mehr vorhergesagt werden, obwohl die gleiche Stöchiometrie wie in einem Kristall vorliegt. Diese sogenannte *Random Network Theory* wurde 1932 von Zachariasen^[20] aufgestellt und später von Warren^[21] mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt.

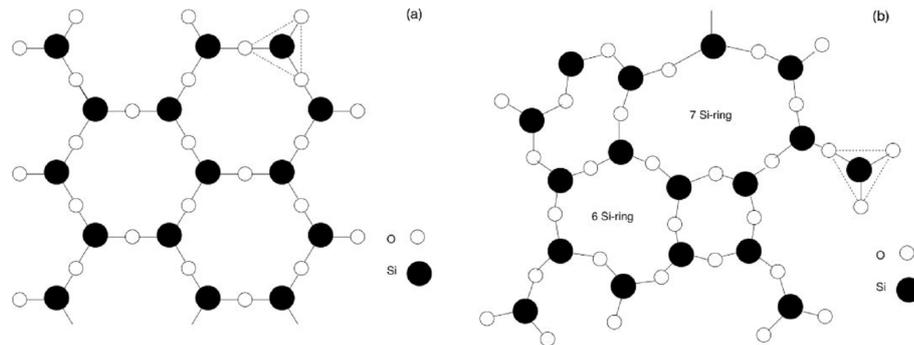


Abb. 2.2: Zweidimensionale Projektion des SiO_2 -Netzwerks in der (a) kristallinen und (b) gläsernen Form.^[18]

Zusätzlich zu den Netzwerkformern sind Netzwerkwandler ein weiterer Hauptbestandteil von vielen Gläsern. Netzwerkwandler (z.B. Alkali- oder Erdalkalioxide) öffnen das Glasnetzwerk und verringern somit auch die Glasübergangstemperatur. Ein weiterer Bestandteil sind Zwischenoxide (wie Erdalkali- oder Übergangsmetalloxide), die je nach Anteil in der Glaszusammensetzung als Netzwerkformer oder -wandler aufgefasst werden können. Durch Zusatz dieser Zwischenoxide lassen sich die Eigenschaften des Glases gezielt steuern.

Wird ein Netzwerkwandler wie z.B. Na_2O zur SiO_2 -Glasstruktur hinzugefügt, so wird das Netzwerk grundlegend modifiziert (Abb. 2.3). Die positive Ladung der Na^+ -Ionen wird durch die Bildung von nicht-verbrückenden Sauerstoffionen (NBO, *non-bridging oxygen*) mit einer negativen Ladung kompensiert. Die Si-O-Si-Bindungen mit dem verbrückenden Sauerstoff (BO, *bridging oxygen*) und damit das Grundnetzwerk bleiben zum Großteil erhalten. Die Alkaliionen sind nur über schwache elektrostatische Wechselwirkungen an die NBOs gebunden und können sich innerhalb des Netzwerks bewegen.

Als Phosphatgläser wird die Gruppe von Gläsern bezeichnet, die P_2O_5 als Netzwerkformer aufweist. Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder, die das Netzwerk aufspannen, werden je nach ihrer Anzahl an BOs in vier Gruppen eingeteilt und nach der Q^n -Terminologie benannt, wobei n die Anzahl der BOs darstellt (Abb. 2.4).

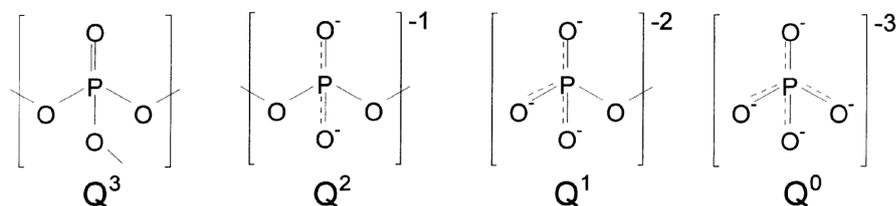


Abb. 2.4: Klassifikation von Phosphat-Tetraedern nach der Q^n -Terminologie.^[22]

Alle Phosphat-Tetraeder enthalten zusätzlich noch mindestens einen terminalen NBO, aber nur im Fall des Q^3 -Tetraeders weist die endständige P-O-Bindung reinen Doppelbindungscharakter auf. P_2O_5 -Glas ohne Netzwerkwandler besteht einzig aus einem Netzwerk aus diesen Q^3 -Tetraedern,

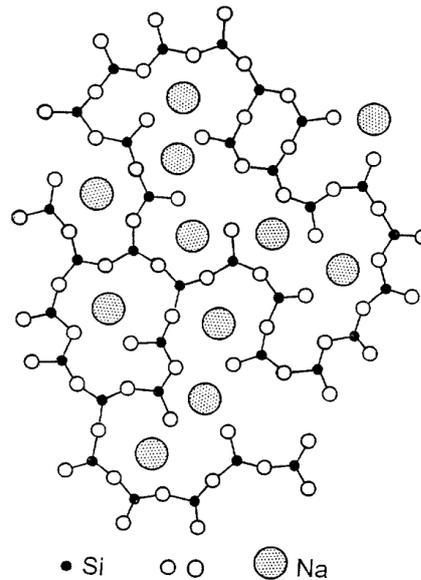


Abb. 2.3: Glasstruktur mit Netzwerkwechsler nach dem klassischen *Random Network Model* von Warren und Bischoe.^[21]

die an drei von vier Ecken miteinander verknüpft sind. Die Zugabe von Metalloxiden führt zu einer Depolymerisation des Netzwerks durch Sauerstoffatome, die die P-O-P-Bindungen brechen.^[23] Dadurch entstehen weitere NBOs und Q^2 -, Q^1 - und Q^0 -Tetraeder werden gebildet. Die freie Ecke im $[PO_4]$ -Tetraedernetzwerk (NBO) koordiniert an das Metallkation des Netzwerkwandlers.

Je nach Sauerstoff / Phosphor-Verhältnis bei der Synthese kann die Art des erhaltenen Phosphatglases beeinflusst werden. Neben reinem P_2O_5 -Glas können ebenfalls Ultraphosphatglas, Metaphosphatglas und Polyphosphatglas erhalten werden.^[24] Die in dieser Arbeit verwendeten Phosphatgläser gehören zu der Gruppe der Polyphosphatgläser, die aus Q^2 -Tetraederketten mit terminalen Q^1 -Tetraedern aufgebaut sind.

2.2 Ionentransport in Gläsern

Ionische Leitfähigkeit (Ionen als Ladungsträger) unterscheidet sich grundlegend von elektronischer Leitfähigkeit (Elektronen als Ladungsträger). Ionen sind sehr viel schwerer als Elektronen, daher spielen quantenmechanische Effekte eine untergeordnete Rolle. Weiterhin unterscheiden sich Ionentransportprozesse in Festkörpern stark, je nach Aufbau des Materials. Bei kristallinen Festkörpern bewegen sich die mobilen Ionen mit einer individuellen Sprungrate auf den freien Gitterplätzen innerhalb des Kristallgitters. Wie weit sich ein Teilchen im Mittel bewegt hat, lässt sich mit der *Random Walk* Theorie abschätzen:

$$L \approx \sqrt{(D \cdot t)} \quad (2.1)$$

L : Diffusionslänge, D : Diffusionskoeffizient, t : Zeit

Für den Ionentransport in amorphen Materialien wie z.B. Gläsern wird nach dem *Random Barrier* Modell davon ausgegangen, dass sich die Ionen entlang einer Potentiallandschaft bewegen.^[25] Anders als in kristallinen Festkörpern ist die Potentiallandschaft von Gläsern ungeordnet und besteht aus einer zufälligen Verteilung von Potentialminima und Potentialmaxima unterschiedlicher Tiefe bzw. Höhe. Diese Unregelmäßigkeit ist auf die ungeordnete Glasstruktur sowie verschiedene interionische Wechselwirkungen zurückzuführen. Die Ionen befinden sich bevorzugt in lokalen Energieminima umgeben von Potentialbarrieren, die sie jedoch durch thermische Anregung überwinden und sich so in ein benachbartes Minimum bewegen können (Abb. 2.5).

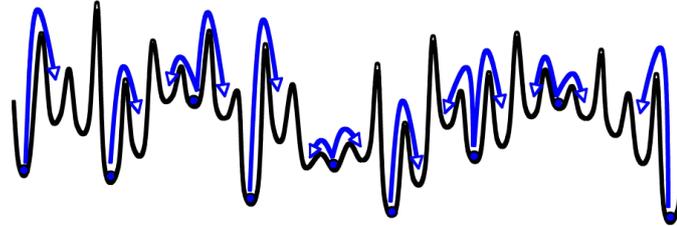


Abb. 2.5: Potentiallandschaft eines Glases mit möglichen Ionensprüngen.^[25]

Auf einer langen Zeitskala werden immer höhere Barrieren von den Ionen überwunden, bis schließlich auch die höchste Potentialbarriere überwunden werden kann, die nach der Perkolations- theorie die Schwelle für weitreichenden Ionentransport und damit auch Gleichstromleitfähigkeit darstellt.

Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} ist definiert über:

$$\sigma_{dc} \equiv \frac{J}{E} = qn_{mob}\mu \quad (2.2)$$

J : Stromdichte, E : elektrisches Feld, σ_{dc} : spezifische Gleichstromleitfähigkeit, q : Ladung, n_{mob} : Ionendichte, μ : ionische Mobilität

Aus der Gleichstromleitfähigkeit lässt sich mit Hilfe der *Arrhenius*-Gleichung die Aktivierungsenergie für die Überwindung der Potentialbarrieren berechnen^[26]:

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{\frac{-E_{akt}}{k_B T}} \quad (2.3)$$

σ_0 : präexponentieller Faktor, T : Temperatur, E_{akt} : Aktivierungsenergie, k_B : Boltzmann-Konstante

Der präexponentielle Faktor hängt u.a. von der Ionendichte, der Ladung, sowie der Sprungdistanz und der Sprungfrequenz der mobilen Ionen ab. Aus Gleichung 2.3 wird ersichtlich, dass bei ähnlichen σ_0 aus einer niedrigen Aktivierungsenergie eine hohe Gleichstromleitfähigkeit resultiert.

2.2.1 Diffusion im Festkörper

Wenn in einem System aus Atomen oder Molekülen ein örtlicher Konzentrationsgradient von einer oder mehreren Teilchenspezies vorhanden ist, so sind die Teilchen bestrebt, diesen Konzentrationsunterschied auszugleichen. Dieser Materialtransport wird als Diffusion bezeichnet, er kann in jedem Aggregatzustand auftreten. Die Diffusion wurde grundlegend 1855 von Adolf *Fick* durch die *Fickschen Gesetze*^[27] beschrieben. Im ersten *Fickschen Gesetz* wird der Zusammenhang zwischen Teilchenfluss und Konzentrationsgradient mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätsfaktor definiert:

$$J_i = -D_i \nabla c_i \quad (2.4)$$

J_i : Teilchenfluss der diffundierenden Teilchensorte i , D_i : chemischer Diffusionskoeffizient der diffundierenden Teilchensorte i , ∇c_i : Konzentrationsgradient der diffundierenden Teilchensorte i

Hadelt es sich um einen Teilchenfluss in einem chemischen Potentialgradienten, so wird der Diffusionskoeffizient als chemischer Diffusionskoeffizient bezeichnet. Vereinfacht für den eindimensionalen Fall in x -Richtung wird daraus:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.5)$$

Wird das erste *Ficksche Gesetz* mit der Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung) kombiniert, erhält man das zweite *Ficksche Gesetz*, welches auch als Diffusionsgleichung bekannt ist. Dieses Gesetz stellt die Verbindung zwischen Konzentrationsgradient und der Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung an einem Punkt des Systems dar.^[28] Es ergibt sich:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla(D_i \nabla c_i) \quad (2.6)$$

Für den vereinfachten Fall der ebenen Diffusion in x -Richtung und unter der Annahme, dass D konzentrationsunabhängig ist, erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

Die Lösungen dieser partiellen Differentialgleichung 2. Ordnung bilden die Basis für die experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Eine Lösung für den einfachen Fall, dass $c(x, t = 0) = c_0 \delta(x - 0)$, lautet:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.8)$$

Auch der Diffusionskoeffizient zeigt *Arrhenius*-verhalten, es gilt ebenso wie für die Leitfähigkeit die *Arrhenius*-Gleichung (Gl. 2.3).

Als Selbstdiffusion wird die Diffusion bezeichnet, die in Abwesenheit eines Gradienten der des chemischen Potentials stattfindet. Sie bezieht sich auf die unkorrelierte Bewegung eines Teilchens (*Brownsche Molekularbewegung*) und findet vor allem in reinen Festkörpern ohne Konzentrationsunterschiede statt.^[28] Die Verknüpfung des chemischen mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten gelingt mit Hilfe des thermodynamischen Faktors ϕ .^[29]

$$D_i = D_i^* \phi \quad (2.9)$$

$$\phi = \left(1 + \frac{d \ln a_i}{d \ln c_i} \right) \quad (2.10)$$

D_i : chemischer Diffusionskoeffizient, D_i^* : Selbstdiffusionskoeffizient, ϕ : thermodynamischer Faktor, a_i : Aktivität der Teilchensorte i

In der *Einstein*-Gleichung (Gl. 2.11) ist der Selbstdiffusionskoeffizient einer ionischen Spezies mit der Beweglichkeit der Teilchensorte verknüpft:

$$D_i^* = \frac{k_B \cdot T \cdot \mu_i}{q} \quad (2.11)$$

k_B : Boltzmann-Konstante, μ_i : Beweglichkeit der Teilchensorte i

Diese Gleichung wird oft auch als *Einstein-Smoluchowski*-Beziehung bezeichnet. Wird nun Gleichung 2.2 in Gleichung 2.11 eingesetzt, so ergibt sich die sogenannte *Nernst-Einstein*-Gleichung (Gl. 2.12). Mit dieser Gleichung ist der Selbstdiffusionskoeffizient einer Spezies mit der Leitfähigkeit verknüpft.^[7]

$$D_i^* = \frac{k_B T}{q^2 n_{mob}} \cdot \sigma \quad (2.12)$$

2.2.2 Elektromigration

Die Bewegung von geladenen Teilchen in einem lokalen elektrischen Feld wird als Elektromigration bezeichnet. Die Migration von Ladungsträgern in einem elektrischen Feld wird durch einen äußeren Einfluss herbeigeführt, und nicht wie bei der Diffusion durch innere Konzentrationsgradienten verursacht. Lässt sich der Transport von geladenen Teilchen sowohl auf einen Konzentrationsgradienten (Diffusion) als auch auf elektrische Felder (Migration) zurückführen, so wird dieser Prozess als Elektrodifusion bezeichnet. In der Migration ist der Ladungsträgerfluss proportional zur Ionenladung, Ionenkonzentration, Diffusionskoeffizient und der Stärke des elektrischen Felds.

2.3 Bioaktivität

2.3.1 Definitionen

Biomaterialien sind definiert als synthetische Materialien für die Implantation in den menschlichen Körper, um lebendes Gewebe zu ersetzen und die normale Funktion des Körpers wiederherzustellen.^[30] Zu den Biomaterialien können Polymere, Metalle, Keramiken oder eben auch Gläser gehören. Das Ziel für die Entwicklung von Biomaterialien ist die Kreation eines Materials, welches möglichst chemisch inert ist und somit die Wechselwirkung zwischen Implantat und Körpergewebe verringert, um langlebige Implantate herzustellen. Gewöhnliche Metallimplantate, wie sie noch in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts verwendet wurden, sind meist nicht beständig gegen die Bedingungen innerhalb des menschlichen Körpers, so dass es zur Korrosion des Metalls kommen kann, das Implantat unbrauchbar wird und ausgetauscht werden muss. In den 1960er Jahren finanzierte die Abteilung für medizinische Forschung und Entwicklung der US Army Studien an Gläsern und Keramiken für den Einsatz als Biomaterialien. Das erste Bioglas wurde daraufhin 1969 von Larry L. Hench entdeckt und trug den Namen 45S5 Bioglass®.^[4] Das Glas hat die massenprozentuale Zusammensetzung 45% SiO₂ - 24,5% Na₂O - 24,5% CaO - 6% P₂O₅ und damit ein hohes molares Ca / P-Verhältnis von 5:1. Dadurch zeigt es eine große Ähnlichkeit mit Hydroxyapatit [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂], welcher Ca und P im Verhältnis 2,15:1 enthält und einen Großteil des Knochenmaterials im Körper stellt. Nach der Implantation des 45S5 in den Knochen verwuchs es mit diesem durch die Ausbildung von neuem Hydroxyapatit. Daraufhin wurde der Terminus "bioaktives Glas" geprägt, um die Fähigkeit der Bindung zwischen Glasimplantat und Knochen zu beschreiben.

Generell lassen sich heute vier Gruppen von Biomaterialien unterscheiden^[31], sie sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.1: Gruppeneinteilung von Biomaterialien.

Typ	Funktion	Materialbeispiel
bioinert	rein mechanische Stabilisation	ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ (kristallin)
porös	Stabilisation durch in Poren wachsenden Knochen	Al ₂ O ₃ (porös)
bioaktiv	chemische Bindung zum Knochengewebe	Bioglas®
bioresorbierbar	werden langsam von Knochengewebe ersetzt	Calciumphosphatgläser, Calciumsulfate

Die erste Gruppe der bioinerten Materialien zeigt keine signifikanten Wechselwirkungen mit Substanzen innerhalb des Körpers. Diese Materialien werden nur verwendet, um die Abstoßungen des Implantats durch den Körper zu minimieren und zeigen darüber hinaus nur eine mechanische Funktion. Bei porösen Biomaterialien kann der Knochen nach der Implantation in die Poren des Implantats hineinwachsen. Dadurch wird eine größere mechanische Stabilität erreicht. Bioaktive

Materialien können wie bereits erwähnt aktiv mit dem Körpergewebe wechselwirken. Sie können eine feste Bindung zum Knochen aufbauen, indem sich neues Hydroxyapatit auf ihrer Oberfläche bildet. Die vierte Gruppe sind die bioresorbierbaren Materialien, wovon hier besonders die Calciumphosphatgläser interessant sind. In Kontakt mit Körperflüssigkeiten lösen sie sich nach und nach auf und werden dabei von regenerierten Gewebe ersetzt. Darüberhinaus lässt sich das Auflösungsverhalten dieser Gläser exakt durch Variation der Zusammensetzungen steuern, sodass maßgeschneiderte Gläser für die jeweilige Anwendung hergestellt werden können.^[32–34]

2.3.2 Herstellungsverfahren

Klassische bioaktive Gläser zeigen drei besondere Merkmale.^[35] Sie enthalten

- weniger als 59% SiO_2
- einen hohen Na_2O - und CaO -Gehalt (je 14-30%)
- ein hohes $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ Verhältnis.

Diese Definition gilt allerdings nicht für poröse bioaktive Materialien oder solche, die mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden. Viele bekannte bioaktive Gläser werden nach einer Nomenklatur benannt, die bereits bei dem ersten Bioglas, 45S5, verwendet wurde. Dabei steht die erste Zahl für den SiO_2 -Anteil in Gewichtsprozent (hier: 45%), das S für den Anfangsbuchstaben des Netzwerkformers (hier: Siliziumdioxid) und die letzte Ziffer für den Ca-Anteil im molaren Ca / P-Verhältnis (hier: 5:1).

Für die Synthese von Biogläsern gibt es zwei verschiedene Herstellungsverfahren.^[3] Zum einen aus der Schmelze mit der sogenannten *melt-quenching*-Technik. Dabei wird eine Mischung der Einzelkomponenten auf etwa 1300 °C erhitzt, wobei das dreidimensionale Netzwerk aufbricht und die Netzwerkwandler eingebaut werden. Anschließend wird das geschmolzene Glas in eine Form gegossen und in einem Temperaturbereich von ca. 400 °C entspannt, um mechanische Spannungen innerhalb des Glases zu lösen. Eine andere Möglichkeit stellt das Sol-Gel-Verfahren dar. Hierbei handelt es sich um die pH-kontrollierte Bildung einer dreidimensionalen porösen Gelmatrix aus einer kolloidalen Suspension (ein Sol). Das Gel kann anschließend durch Wärmezufuhr getrocknet und in ein Glas überführt werden. Die Vorteile dieser Methode sind die Herstellung von hochreinen, sehr homogenen Gläsern bei niedrigeren Prozesstemperaturen. Auch poröse Gläser lassen sich so erzeugen. Die meisten bioaktiven Gläser enthalten jedoch Calcium und können nicht auf diese Weise hergestellt werden, da die Möglichkeit besteht, dass unter basischen Bedingungen unlösliche Ca-Salze ausfallen.

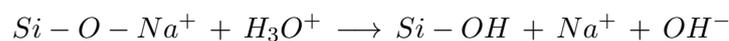
2.3.3 Oberflächenreaktionen

Der Grund für das Verwachsen eines bioaktiven Glases mit Knochengewebe ist eine Folge von verschiedenen chemischen Reaktionen und Vorgängen auf der Oberfläche des Glases. Dieser Prozess kann in 12 Stufen unterteilt werden und ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

Stufe	Reaktion
0	bioaktives Glas
1	1 schneller Austausch von Natrium- und Kaliumionen mit Protonen, oder Hydroniumionen der Lösung (dieser Prozess ist diffusionskontrolliert)
	2 Herauslösen von Siliciumhydroxid, Brechen der Si-O-Si Bindungen und Bildung von Si-OH Bindungen an der Oberfläche
2	3 Durch Polykondensation des Siliciumhydroxids Polymerisation zur Bildung einer neuen Siliciumoxidschicht auf der Oberfläche
	4 Migration von Calciumionen und Phosphatanionen in die ausgebildete Siliciumoxidschicht, Ausbildung eines calcium- und phosphatreichen amorphen Films auf der Oberfläche
10	5 Auskristallisieren des calcium- und phosphatreichen Films durch Migration von Hydroxidionen, Carbonatanionen und Fluorionen der Lösung in den Film Ausbildung der HCA-Schicht (Hydroxyl Carbonate Apatite Layer)
	6 Adsorption von biologischen Resten in der HCA-Schicht
100	7 Makrophagen bereiten die Oberfläche für Gewebereparatur vor
	8 Osteoblaststammzellen lagern sich an
1000	9 Teilung und Vermehrung von Osteoblasten
	10 Generierung einer Matrix
10000	11 Kristallisieren der Matrix und Ausbildung des natürlichen Knochens
	12 natürlicher Knochen

Abb. 2.6: Reaktionsstufen an der Oberfläche eines Bioglasses. [5]

In der ersten Stunde nach Einsetzen eines bioaktiven Glases in den menschlichen Körper werden durch einen diffusionskontrollierten Prozess die Netzwerkwanderkationen Ca^{2+} und Na^+ des Glases durch H_3O^+ -Ionen aus der Körperflüssigkeit ausgetauscht (Stufe 1). Hierbei steigt der pH-Wert an der Implantat-Knochen-Grenzschicht und freie Silanol-Gruppen (Si-OH) werden an der Glasoberfläche produziert.



In der zweiten Stufe wird die Oberfläche reorganisiert. Die Si-O-Si Bindungen werden gebrochen und weitere Silanol-Gruppen werden an der Glasgrenzfläche ausgebildet. Ein Teil der Silanol-Gruppen geht jedoch Form von löslichem $\text{Si}(\text{OH})_4$ in die Körperflüssigkeit über. Danach wird durch Polykondensation an der Oberfläche eine SiO_2 -reiche Schicht gebildet (Stufe 3).



Anschließend wandern im vierten Schritt die in der Körperflüssigkeit vorhandenen Calcium- und Phosphationen in die Oberfläche und bilden eine amorphe $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -Schicht aus. Diese Schicht kristallisiert im fünften Schritt und baut dabei Hydroxid-, Carbonat- und Fluorid-Ionen aus der Lösung in das Kristallgitter mit ein. Es entsteht eine Schicht aus polykristallinem Hydroxycarbonat-Apatit (HCA), welches dem biologisch verfügbaren Hydroxyapatit im Knochen sehr ähnlich ist. Die ersten fünf Stufen, die innerhalb von 10 Stunden stattfinden, sind die wichtigsten Schritte im Knochenaufbau. Sie enden mit der Bildung von bereits knochenähnlichem HCA, weshalb in der Literatur oft auch nur diese ersten fünf Stufen beschrieben werden. [36] In

den folgenden Stufen, die sich auf einer Zeitskala von mehreren Tagen bewegen, adsorbieren biologische Reste an die HCA-Schicht (Stufe 6), anschließend lagern sich Makrophagen und Osteoblaststammzellen an (Stufe 7-9) und generieren schließlich das fertige Knochenmaterial in insgesamt etwa 12 Tagen (Stufe 10-12).

2.3.4 Testen auf Bioaktivität

In den 1990ern entwickelten *Kokubo et al.* ein *in vitro*-Verfahren, um die Bioaktivität von Materialien unter *in vivo* Bedingungen nachzustellen.^[37] Hierfür entwickelten sie eine simulierte Körperflüssigkeit (SBF, *simulated body fluid*), die eine ähnliche Ionenkonzentration und Komposition wie menschliche Körperflüssigkeit aufweist (Tabelle 2.2).

Für das Testen auf Bioaktivität werden Biogläser für einen gewissen Zeitraum in SBF eingelegt und sowohl vor als auch nach dem Einlegen mit oberflächenanalytischen Methoden (XRD, SEM, EDX etc.) untersucht. Beipielsweise kann mittels FTIR-Spektroskopie die Verschiebung der Si-O-Streckschwingung untersucht werden.^[36]

Tab. 2.2: Ionenkonzentrationen in simulierter Körperflüssigkeit (SBF).

Ion	$c_{(\text{Blutplasma})} / \text{mM}$	$c_{(\text{SBF})} / \text{mM}$
Na^+	142,0	142,0
K^+	5,0	5,0
Mg^+	1,5	1,5
Ca^{2+}	2,5	2,5
Cl^-	103,0	148,8
HCO_3^-	27,0	4,2
HPO_4^{2-}	1,0	1,0
SO_4^{2-}	0,5	0,5

2.4 Polymerfilme und -membrane

Eine weitere wichtige Materialklasse neben Gläsern stellen die Polymere dar. Die Vertreter dieser umfangreichen Stoffklasse finden auf Grund ihrer vielfältigen Eigenschaften Anwendung in nahezu allen Bereichen von Industrie und Technik. Eine Gruppe unter den Polymeren stellen die Parylene dar. Sie eignen sich als Beschichtungsmaterial für zahlreiche Materialien. Der einfachste und zugleich wichtigste Vertreter der Parylene ist Poly-*p*-xylylen (PPX), welches auch als *Parylen N* im Handel bekannt ist. Dieses Polymer zeichnet sich durch Eigenschaften wie chemische Beständigkeit, optische Transparenz, hohe thermische Stabilität und elektrische Isolation aus.^[38] Zudem besitzt PPX eine große Biokompatibilität^[39] und wird daher auch als Beschichtungsmaterial für medizinische Implantate verwendet.

Beschichtungen mit PPX herzustellen ist über das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapour deposition*) möglich. Hierbei wird an der erhitzten Oberfläche eines

geeigneten Substrates auf Grund einer chemischen Reaktion ein Feststoff abgeschieden. Um PPX zu erhalten, wird im sogenannten *Gorham*-Prozess^[40] zunächst [2.2]-Paracyclophan verdampft und bei hohen Temperaturen (ca. 650 °C) und niedrigen Drücken (< 1 mbar) pyrolysiert. Das entstandene Intermediat wird in eine Beschichtungskammer geleitet, wo es sich bei Raumtemperatur auf dem Substrat abscheidet und radikalisch polymerisiert.

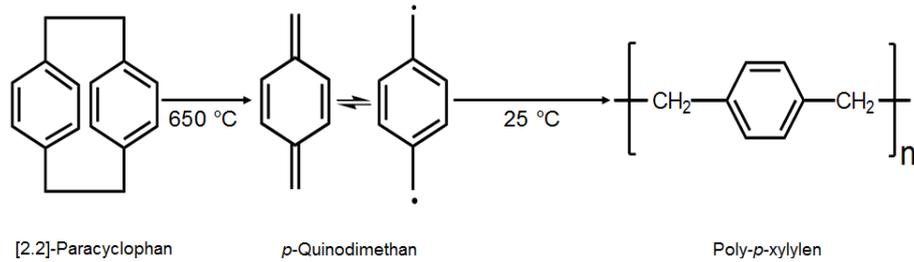


Abb. 2.7: Synthese von PPX nach dem *Gorham*-Prozess.

PPX ist ein ionenleitendes Polymer, besonders für Alkaliionen, obwohl es einen Isolator für Elektronen darstellt.^[41] PPX-Beschichtungen dienen als gutes Modell für dünne Filme und Membranen, die in unterschiedlichen Bereichen der Biologie, Chemie und Physik eine wichtige Rolle spielen. So ist besonders der Ionentransport von Alkaliionen durch Membranen ein wichtiger Vorgang innerhalb der Sinneswahrnehmung in biologischen Systemen^[42] oder auch in der Technik in Bereichen der Sensorik oder Mikroelektronik.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Bestimmung von elektrischen Eigenschaften von verschiedensten Materialien. Die Grundlage der Impedanzspektroskopie ist die Störungstheorie. Das zu untersuchende System wird einer Störung (oder Anregung) bestehend aus Wechselströmen verschiedener Frequenz ausgesetzt und die Reaktion des System in Form einer Wechselstromantwort registriert, die sich in Phase und Amplitude von der Eingangsanregung unterscheiden kann. Dabei wird der Wechselstromwiderstand als Impedanz bezeichnet. Anschließend wird die Antwort des Systems mit einem Ersatzschaltbild beschrieben. Dieses besteht aus Reihen- und Parallelschaltungen von Impedanzelementen (Widerstand, Kondensator etc.), welchen dann physikalische Eigenschaften des untersuchten Systems zugeordnet werden können. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und der Ersatzschaltbilder gelingt eine umfassende und zerstörungsfreie Charakterisierung der Probe, die auch für die Anwendung an inneren Grenzflächen oder an Isolatorschichten geeignet ist, an denen eine Widerstandsmessung mit Gleichstrommethoden nicht möglich ist.^[43]

3.1.1 Wechselstromlehre

Bei Wechselstrom, anders als bei Gleichstrom, ändert sich die Stromrichtung periodisch. Die zeitliche Änderung von Strom und Spannung verläuft in der Regel sinusförmig und lässt sich mit folgenden Gleichungen beschreiben:

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (3.1)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi) \quad (3.2)$$

U: Spannung, U_0 : Amplitude der Spannung, ω : Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$ mit f : Frequenz der Wechselspannung), t : Zeit, I : Strom, I_0 : Amplitude des Stroms, ϕ : Phasenwinkel

Hierbei wurde das Bezugssystem so gewählt, dass der Phasenwinkel der Spannung gleich Null ist. Der Strom unterscheidet sich von der Spannung nur um den Phasenwinkel und in der Amplitude. Die Impedanz stellt eine komplexe Größe dar, die sich aus einem realen und einem imaginären Teil zusammensetzt.

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\phi} = |Z| \cdot e^{i\phi} \quad (3.3)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.4)$$

$$Z' = |Z| \cdot \cos \phi \quad (3.5)$$

$$Z'' = |Z| \cdot \sin \phi \quad (3.6)$$

Z : komplexe Impedanz, Z' : Realteil der komplexen Impedanz, Z'' : Imaginärteil der komplexen Impedanz

Durch ein Zeigerdiagramm in der *Gaußschen* Zahlenebene (Abb. 3.1) lassen sich diese Größen und ihr Zusammenhang verdeutlichen.

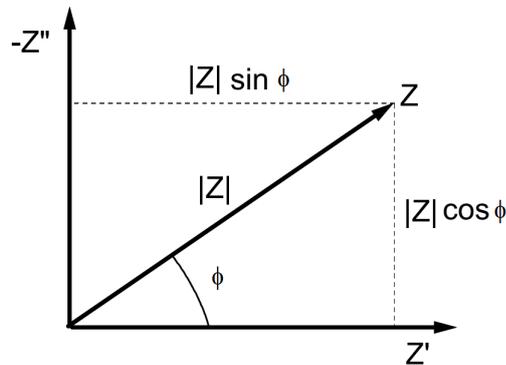


Abb. 3.1: Darstellung der komplexen Impedanz in der *Gaußschen* Zahlenebene.

Die graphische Auftragung eines Impedanzspektrums geschieht entweder in Form eines *Nyquist*- oder *Bode*-Diagramms. In einem *Nyquist*-Diagramm wird der negative Imaginärteil der Impedanz $-Z''$ gegen den Realteil Z' mit der Frequenz als Parameter aufgetragen. Im *Bode*-Diagramm wird der $\lg |Z|$ und der Phasenwinkel ϕ als Funktion des Logarithmus' der Frequenz aufgetragen.

Der Kehrwert der Impedanz wird als Admittanz $Y(\omega)$ bezeichnet und ist über die Geometrie des Systems mit dessen spezifischer Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ verknüpft:

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (3.7)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{d}{A} \cdot Y(\omega) = |\sigma(\omega)| \cdot e^{-i\phi} = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (3.8)$$

Y : Admittanz, σ : spezifische Leitfähigkeit, d : Abstand der Elektroden, A : Fläche der Elektroden

Die Permittivität eines Systems $\varepsilon(\omega)$ ist ein Maß für die Durchlässigkeit eines Materials für elektrische Felder. Sie ist definiert über:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega, t)}{E(\omega, t)} = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (3.9)$$

ε : Permittivität, D : dielektrische Verschiebungsdichte, E : elektrisches Feld, ε' : Realteil der Permittivität, ε'' : Imaginärteil der Permittivität

Die Permittivität ist über den geometrischen Faktor mit der Kapazität C des Systems verknüpft:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C'(\omega)}{\varepsilon_0} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.10)$$

ε_0 : Dielektrizitätskonstante im Vakuum, C' : Realteil der Kapazität

In einem Wechselstromkreis mit verschiedenen Bauteilen wie einem *Ohmschen* Widerstand R , einer Spule mit der Induktivität L und einem Kondensator mit der Kapazität C lassen sich die Impedanzen für die Bauteile wie folgt definieren:

$$Z_R = R = \frac{U_0}{I_0} \quad (3.11)$$

Z_R : *Ohmsche Impedanz*, R : *Ohmscher Widerstand*

Die *Ohmsche* Impedanz entspricht dem *Ohmschen* Widerstand, da dieser Widerstand frequenzunabhängig ist und keine Phasenverschiebung herbeiführt.

$$Z_L = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i\frac{\pi}{2}} = i\omega L \quad (3.12)$$

$$Z_C = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{-i\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{i\omega C} \quad (3.13)$$

Z_L : *induktive Impedanz*, U_L : *Spannung der Spule*, L : *Induktivität*, Z_C : *kapazitive Impedanz*, U_C : *Spannung des Kondensators*, C : *Kapazität*

Die Impedanzen der Spule und des Kondensators sind von der Frequenz abhängig, da im Falle der Spule die Spannung dem Strom um eine viertel Periode vorausleitet ($\phi = \frac{\pi}{2}$), und bei einem Kondensator der Strom der Spannung vorausleitet ($\phi = -\frac{\pi}{2}$). In einem Wechselstromschaltkreis mit mehreren Bauteilen kann die Gesamtimpedanz aus den Einzelimpedanzen der Bauteile berechnet werden. Dies geschieht analog zu Gleichstromkreisen mit den *Kirchhoffschen* Regeln, wobei bei einer Reihenschaltung die Einzelwiderstände addiert werden, und bei einer Parallelschaltung die Kehrwerte der Einzelwiderstände addiert werden, um den reziproken Gesamtwiderstand zu erhalten.

3.1.2 Impedanzspektren ionenleitender Materialien

In der Impedanzspektroskopie werden bei hohen Frequenzen (entspricht kurzen Beobachtungszeiten) alle Prozesse registriert, die an der Ladungsverschiebung im System beteiligt sind. Bei niedrigen Frequenzen (entspricht langen Beobachtungszeiten) werden die Prozesse erfasst, die einen langreichweitigen Ladungstransport durch das System darstellen. [44]

Das frequenzabhängige Spektrum der Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ gibt Aufschluss über die Ionenbewegung in ionenleitfähigen Materialien wie z.B. Gläsern. Abbildung 3.2 zeigt den typischen Verlauf des Realteils der Leitfähigkeit für ein ionenleitendes Glas.

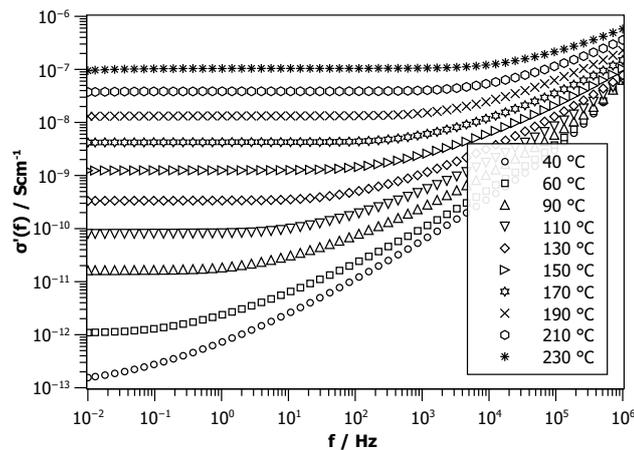


Abb. 3.2: Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für ein ionenleitendes Glas.

Im unteren Frequenzbereich zeigt die Leitfähigkeit keine Frequenzabhängigkeit, es bildet sich ein sogenanntes Gleichstromplateau (dc-Plateau) aus. Der entsprechende Leitfähigkeitswert wird als Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} bezeichnet (vgl. Kap. 2.2). Hier werden nur die erfolgreichen Ionsprünge, die so zur Leitfähigkeit beitragen, detektiert.

Bei höheren Frequenzen wird die Leitfähigkeit frequenzabhängig, dieser Bereich wird als Dispersionsbereich oder dispersiver Bereich bezeichnet. Dieser Bereich entspricht einer kürzeren Zeitskala. Nur wenige Ionen schaffen in dieser Zeit Sprünge über hohe Potentialbarrieren und tragen so zur Leitfähigkeit bei. Mit zunehmender Frequenz steigt die Anzahl der erfolgreichen Sprünge an und somit steigt auch die Leitfähigkeit. Im Hochfrequenzbereich tragen alle Sprünge zur Leitfähigkeit bei und es bildet sich ein Hochfrequenzplateau aus. Jedoch wird dieses Plateau durch Schwingungsprozesse überlagert und wird daher in einem Impedanzspektrum nicht abgebildet.

Bei höheren Temperaturen vergrößert sich die Frequenz, bei der der dispersive Bereich beginnt. Bei sehr kleinen Temperaturen reicht oft das Messfenster der Apparatur nicht aus, um das Gleichstromplateau aufzuzeichnen. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit lässt sich wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt durch die *Arrhenius*-Gleichung (Gl. 2.3) beschreiben.

3.1.3 Durchführung der Messungen

Für die impedanzspektroskopischen Messungen wird die zu messende Glasprobe zunächst von beiden Seiten mit Platin oder Gold bedampft, um Probenunebenheiten auszugleichen und eine bessere Kontaktierung zu den Elektroden zu gewährleisten. Dies erfolgte mit Hilfe eines *SCD 005 Sputter Coaters* der *BAL-TEC AG*. Anschließend wird die Edelmetallbeschichtung am Rand der Probenscheibe mit Schleifpapier vorsichtig wieder entfernt, damit es nicht zu einem Kurzschluss kommen kann. Dann wird die Glasprobe zwischen zwei ebenfalls mit Platin oder Gold bedampften Edelstahl-Elektrodenscheiben geklemmt und in die Messzelle eingespannt (Abb. 3.3).

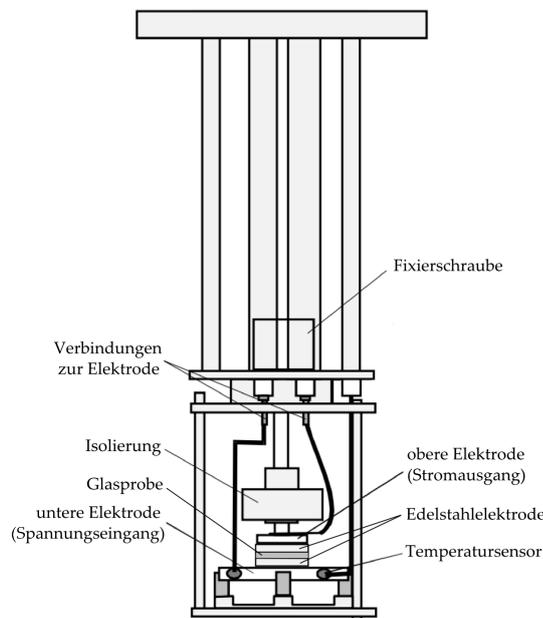


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Messzelle für Impedanzspektroskopie (frei nach^[45]).

Die Impedanzspektroskopie wurde mit Hilfe eines *Alpha-A impedance analyzer* der Firma *Novocontrol* durchgeführt. Für die Temperaturregelung während der Messung wurde ein *Quatro Cryosystem* derselben Firma verwendet. Die Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm *WinDETA* Version 5.82 von *Novocontrol*. Die Messungen wurden, falls nicht anders angegeben, in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 300 °C in einer Schrittweite von 10 °C durchgeführt. Dabei wurde das Spektrum in einem Frequenzbereich von 10^6 Hz bis 10^{-2} Hz mit einer Wechselspannung von $U_{ac,rms} = 0,5$ V gemessen.

3.2 Elektrothermische Polarisierung und TSDC / TSPC

Für die genauere Untersuchung von thermisch stimulierten Prozessen sind einige Methoden bekannt, wie z.B. die Differentialthermoanalyse (DTA), die thermisch stimulierte Elektronenemission (TSEE) und viele weitere.^[46] Die elektrischen Eigenschaften von Gläsern können besonders gut mit thermisch stimulierten Strommessungen (*thermal stimulated current*, TSC) bestimmt

werden. Diese Analyse­methode wiederum kann unterteilt werden in die thermisch stimulierte Polarisationstrommessung (*thermal stimulated polarization current*, TSPC) und die thermisch stimulierte Depolarisationstrommessung (*thermal stimulated depolarization current*, TSDC). Depolarisationsströme resultieren aus Ladungsbewegungen, die auf der thermisch aktivierten Freisetzung von gespeicherter Ladung (z.B. nach Polarisation) basieren. Diese Ladungsbewegungen können als Ströme gemessen werden. Die thermisch stimulierten Ströme können verschiedene Ursachen haben, wie die thermische Freisetzung von gespeicherten Elektronen, Löchern oder Ionen, Orientierungspolarisation (z.B. bei Dipolen) oder Raumladungspolarisation.^[47]

Für die Polarisationstrommessung wird die Probe zwischen zwei Elektrodenplatten gespannt und auf die Polarisationstemperatur T_{pol} aufgeheizt. Anschließend wird sie durch Anlegen eines konstanten elektrischen Feldes E_{pol} für eine gewisse Polarisationszeit t_{pol} polarisiert. Dann wird die Probe abgekühlt noch während das elektrische Feld angelegt ist, sodass die Polarisation eingefroren wird. Während des gesamten Vorgangs wird der Polarisationsstrom gemessen. Für die Depolarisationstrommessung werden die Elektroden kurzgeschlossen und die Probe mit einer Heizrate β wieder erhitzt, sodass die eingefrorenen Ladungsträger oder Dipole wieder freigesetzt werden. Während dieses Vorgangs wird der Depolarisationsstrom gemessen, der meist einen Peak bei einer bestimmten Temperatur ausbildet. Die Form der erhaltenen Stromkurven und die Position der darin erscheinenden Peaks geben Aufschluss über die Aktivierungsenergie, Relaxationszeit und den Polarisationsmechanismus. Elektronische und atomare Polarisationen werden nicht thermisch aktiviert. Es handelt sich hierbei um sehr schnelle Prozesse, die nicht eingefroren werden und daher auch nicht in Depolarisationstrommessungen auftauchen. Orientierungs- und Raumladungspolarisation hingegen werden thermisch aktiviert, sie verursachen ähnliche Kurven.^[48] Aus den TSDC-Stromkurven kann durch Integration die geflossene Gesamtladung Q ermittelt werden.

$$Q = \frac{1}{\beta} \cdot \int J_d(T) dT \quad (3.14)$$

Q : Ladung, β : Heizrate, J_d : Depolarisationsstromdichte, T : Temperatur

3.2.1 Polarisation ionenleitender Gläser

Ionenleitende Gläser (z.B. mit Na^+ als mobiler Ionenspezies) können einer elektrothermischen Polarisation unterzogen werden. Hierbei wird, wie auch schon für die TSPC, bei hoher Temperatur eine Gleichspannung angelegt und für eine gewisse Zeitspanne gehalten, anschließend wird das Glas unter weiterhin angelegter Spannung auf Raumtemperatur abgekühlt und die bis dahin vollzogene Wanderung der Ionen eingefroren (Abb. 3.4).

Bei diesem Vorgang wandern die mobilen Natriumionen von der Anode weg in Richtung Kathode, es entsteht eine Natrium-Verarmungszone direkt unter der Anode (Abb. 3.5). An der Kathode hingegen reichern sich die Natriumionen an, es entsteht eine Natrium-Anreicherungszone, die von einer weiteren, kleineren Verarmungszone gefolgt wird.^[49]

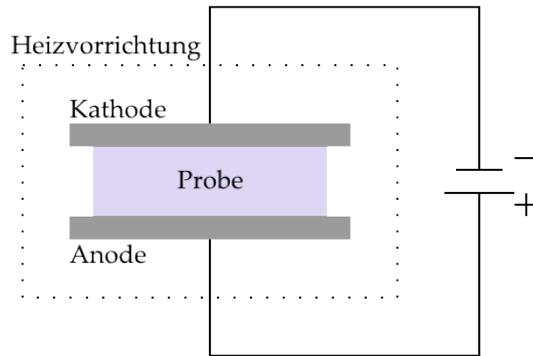


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der elektrothermischen Polarisierung einer Glasprobe.

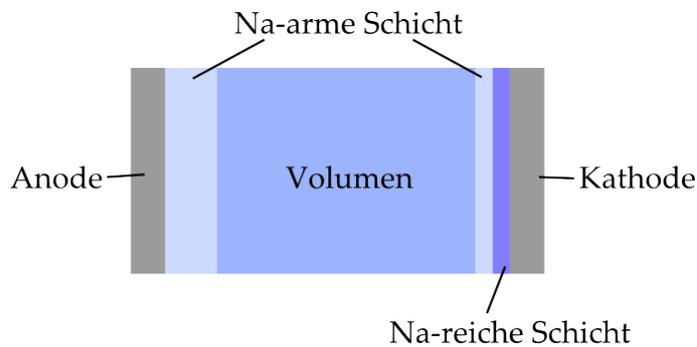


Abb. 3.5: Schematische Darstellung eines ionenleitenden Glases nach elektrothermischer Polarisierung nach^[49].

Die Feldstärke in der Verarmungszone lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:^[49]

$$E = \frac{U_{pol}}{L} \quad (3.15)$$

E : elektrische Feldstärke, U_{pol} : Polarisierungsspannung, L : Dicke der Verarmungszone

Im Experiment werden Feldstärken von ca. 10^8 V/m ermittelt.^[49] Dieser Wert liegt nahe der *Breakdown*-Feldstärke, wodurch Elektronen mobil und an der Anode extrahiert werden. Dieser Ladungsausgleich führt zu einer Schwächung des Feldes und dazu, dass sich immer mehr Natriumionen von der Anode wegbewegen. *Mariappan et al.* konnten 2010 in einer Modellbetrachtung ebenfalls zeigen, dass bereits 15 ms nach Anschalten der Polarisierungsspannung die *Breakdown*-Feldstärke beinahe erreicht wird und die Ladungskompensation einsetzt; dies entspricht etwa 400 ppm Natriumionen, die die Verarmungszone zu diesem Zeitpunkt verlassen haben.^[50] Gleichzeitig konnte mittels Impedanzspektroskopie gezeigt werden, dass die Kapazität der Verarmungszone bereits innerhalb der ersten 5 min oder schneller einen konstanten Wert erreicht hat, während der Widerstand dieser Schicht sich über Stunden weiter vergrößert. Dies lässt darauf schließen, dass sich die finale Dicke der Verarmungszone bereits nach den ersten

Sekunden des Experiments mit Erreichen der *Breakdown*-Feldstärke eingestellt hat, da ein direkter Zusammenhang zwischen der Dicke und der Kapazität C besteht (Gl. 3.16). Anschließend setzt die Ladungskompensation durch Elektronen ein und die Konzentration der Natriumionen in der Verarmungszone sinkt weiter.^[49]

$$L = \frac{d}{C_{\text{Verarmungszone}} / C_{\text{Volumen}}} \quad (3.16)$$

d : Dicke der Probe; es gilt die Näherung $\varepsilon_{\text{Verarmungszone}} = \varepsilon_{\text{Volumen}}$

3.2.2 Durchführung der Messungen

Die Probenvorbereitung für die TSPC / TSDC-Experimente und die elektrothermische Polarisaton wurden analog zu Kapitel 3.1.3 durchgeführt. Die elektrochemischen Polarisationsexperimente wurden ebenfalls mit einem *Alpha-A impedance analyzer* der Firma *Novocontrol* durchgeführt. Um eine genügende Polarisationsspannung zu erhalten, wird dieses Modul mit einem *High voltage booster HVB 1000* Gleichspannungsgenerator der Firma *Novocontrol* gekoppelt. Somit ist es möglich, während des Vorgangs der Polarisaton Impedanzspektren an der Probe aufzunehmen. Die Proben wurden auf eine Polarisationsstemperatur T_{pol} zwischen 200 °C und 240 °C erhitzt und für $t_{\text{pol}} = 90$ min eine Polarisationsspannung von 50 V, 250 V oder 490 V angelegt. Währenddessen wurden Impedanzspektren aufgenommen, indem eine Wechselspannung von $U_{\text{ac,rms}} = 0,1$ V der Polarisationsgleichspannung überlagert wurde.

Die TSPC- und TSDC-Messungen wurden mit einem *Keithley 6517A* Elektrometer der Firma *Keithley* durchgeführt. Für die Aufzeichnung und Auswertung der Messdaten wurde das Programm *WinTSC* Version 1.4 von *Novocontrol* verwendet. Die Parameter für die elektrothermische Polarisaton wurden analog zu den Messungen mit Überlagerung der Impedanzmessung übernommen. Die Heizrate für die Depolarisationsstrommessung betrug $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$.

3.3 Bombardement-induzierter Ionentransport

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie einer Probe ist die Methode des bombardement-induzierten Ionentransports (BIIT). Bei dieser Methode wird durch Bombardierung mit Ionen ein Konzentrations- und Potentialgradient in der Glasprobe erzeugt und so ein Ionentransport generiert. Die Untersuchung dieses Ionentransports führt schließlich zu Aussagen über die Materialeigenschaften der Glasprobe, wie z.B. Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie.

Der generelle Aufbau eines solchen BIIT-Experiments ist in Abbildung 3.6 gezeigt.^[51]

Der experimentelle Aufbau im Hochvakuum besteht zunächst aus einer Ionenquelle. Dabei wird synthetisches Leucit verwendet, welches bei hohen Temperaturen thermisch Alkaliionen (Kalium-,

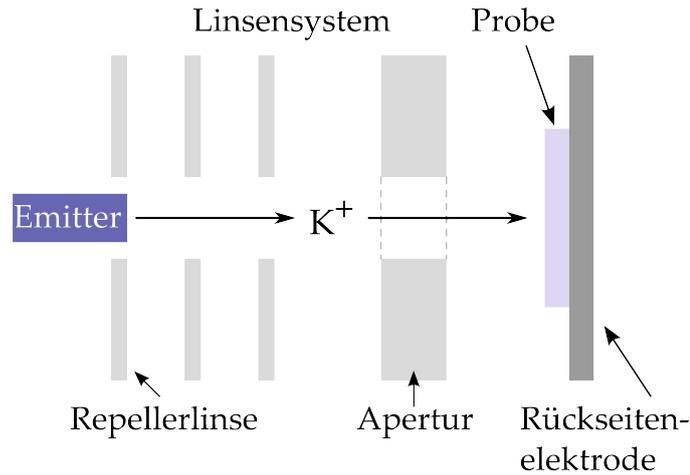


Abb. 3.6: Schematische Darstellung eines BIIT-Experiments.

Rubidium- oder Caesiumionen) emittiert. Dieser thermionische Emitter hat die nominelle Zusammensetzung $\text{MAAlSi}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Alkaliion}$) und wird für eine bessere Temperaturverteilung im Verhältnis 1:4 mit Molybdän vermischt.^[52] Die Ionen werden dann mit einer Spannung U_{Rep} (auch: Repellerspannung), die an den Emitter und eine Repellerlinse angelegt wird, in Richtung der Probe beschleunigt. Diese Spannung definiert dabei die kinetische Energie der Ionen:

$$E_{kin} = q \cdot U_{Rep} \quad (3.17)$$

E_{kin} : kinetische Energie, q : Ladung, U_{Rep} : Beschleunigungsspannung

Die Probe (z.B. eine Glasprobe) wird mit leitfähigem Kleber mit ihrer Rückseite an einer geerdeten Metallelektrode (auch: Rückseitenelektrode) fixiert. Die beschleunigten Ionen werden mit einem System aus Führungslinsen fokussiert und treffen die Vorderseite der Probe auf. Bevor sie auf die Probe auftreffen, passieren die Ionen einen Kanal, der an beiden Seiten mit geerdeten Kupfergittern bedeckt ist. Diese Apertur sorgt für ein homogenes Feld direkt über der Probenoberfläche. Durch langsames Steigern der Beschleunigungsspannung werden die Ionen nicht in die Probe implantiert, sondern "sanft" an der Oberfläche deponiert. Dabei bildet sich an der Oberfläche ein elektrostatisches Potential aus, welches durch U_{Rep} definiert wird. Hat das Potential an der Probenoberfläche einen Wert erreicht, der der kinetischen Energie der Ionen entspricht, können keine weitere Ionen an der Oberfläche angelagert werden; sie werden abgelenkt. Der Potentialgradient durch das Material führt zu einer Elektrodifffusion der Ionen durch die Probe in Richtung der geerdeten Rückseitenelektrode. Dort kann ein Neutralisationsstrom (auch: Rückseitenstrom) gemessen werden. In Abbildung 3.7 ist der gemessene Rückseitenstrom als Funktion der Beschleunigungsspannung gezeigt.

Für die Strom-Spannungskurve sind drei Bereiche charakteristisch. Im ersten, linearen Bereich zeigt die Kurve *ohmsches* Verhalten. Die Steigung der linearen Regression des linearen Bereiches

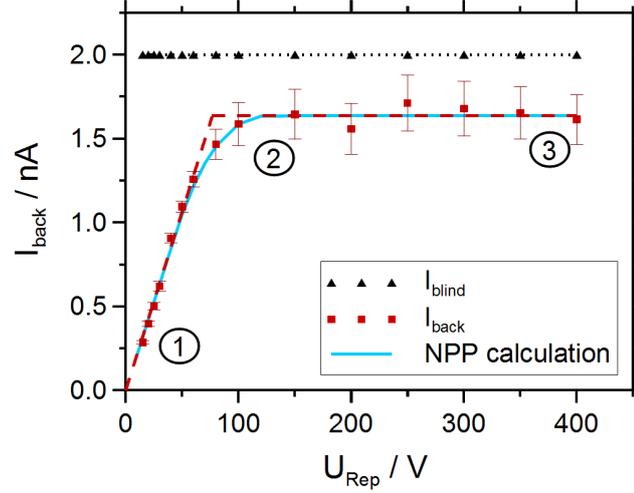


Abb. 3.7: Auftragung des Rückseitenstroms I_{back} als Funktion der Beschleunigungsspannung U_{Rep} . Die rote unterbrochene Linie zeigt den erwarteten Verlauf bei einem homogenen Ionenstrahl. Die blaue Linie zeigt die Ergebnisse der Simulation mit Hilfe der *Nernst-Planck-Poisson*-Gleichungen (NPP-Gleichungen, vgl. Kapitel 3.5). Weitere Erläuterungen finden sich im Text.^[53]

entspricht dem Widerstand der Probe und man erhält die spezifische Leitfähigkeit über Gleichung 3.18. Wird die Leitfähigkeit für verschiedene Temperaturen gemessen, kann analog zur Impedanzspektroskopie die Aktivierungsenergie über das *Arrhenius*-Verhalten bestimmt werden.

$$\sigma_{spez} = \frac{1}{R_{Probe}} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.18)$$

R_{Probe} : Probenwiderstand, d : Dicke der Probe, A : bombardierte Fläche

Im ersten Bereich des U / I -Diagramms genügt der Ionenstrom, um die Frontseite der Probe aufzuladen. In diesem Bereich spiegelt die Strom-Spannungskurve die Probeneigenschaften wider. Nach einem Übergangsbereich (zweiter Bereich) geht die Kurve bei höheren Beschleunigungsspannungen in einen Sättigungsbereich (dritter Bereich) über. Dieser Bereich ist durch die Emittereigenschaften definiert. Der im Sättigungsbereich gemessene Rückseitenstrom I_{back} ist durch den Blindstrom I_{blind} limitiert. Der Blindstrom wird in einem separaten Experiment bestimmt, indem der Ionenstrahl direkt auf die Metallelektrode ohne Probe trifft. Dies entspricht dem maximalen Ionenstrom, der mit dem verwendeten Emitter unter den gegebenen Bedingungen erreicht werden kann. Nach dem *ohmschen* Gesetz müsste bei hohen Beschleunigungsspannungen bei konstantem Probenwiderstand der gemessene Ionenstrom an der Rückseite auch größer werden, allerdings nur bis er den Wert des Blindstroms erreicht hat und auch bei höheren Spannungen nicht mehr weiter ansteigt. Im Experiment ist der tatsächlich gemessene Sättigungsstrom jedoch stets kleiner als der Blindstrom, da durch Streuung und Reflexion der Ionen an der geladenen Probenoberfläche Verluste auftreten.

Der Übergangsbereich entsteht als Folge eines inhomogenen Ionenstrahls. Dabei treffen auf einige Bereiche der Probenoberfläche weniger Ionen als auf andere, sodass Sättigung und linearer Bereich parallel vorliegen. Der Übergang zwischen linearem Bereich und Sättigungsbereich erfolgt daher nicht sprunghaft wie idealisierte, theoretische Berechnungen vorhersagen, denn bei diesen wird ein homogener Ionenstrahl angenommen.

Die BIIT-Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit ist aufwendiger als die Impedanzspektroskopie, allerdings wird bei BIIT nur eine Elektrode zur Messung benötigt. Weiterhin ist es möglich, mit BIIT die Leitfähigkeit von materialfremden Ionen in einer Probe zu messen. Werden Fremdionen als Bombardementspezies verwendet, können z.B. die Materialeigenschaften gezielt verändert werden.

3.4 ToF-SIMS

Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS, *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*) ist eine wichtige und weit verbreitete Analysenmethode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen bei einer Vielzahl von Materialgruppen. Dieses massenspektrometrische Verfahren hat den Vorteil, dass es alle Elemente inklusive deren Isotope mit dreidimensionaler Auflösung erfasst werden können. Dabei liefert es ebenso Informationen über organische Moleküle, verfügt über eine hohe Auflösung und kleine Nachweisgrenzen im ppm-Bereich, und kann darüber hinaus auch für Isolatormaterialien verwendet werden. Andere bekannte oberflächenanalytische Verfahren wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder die Auger-Elektronenspektroskopie (AES) können zwar quantitative Ergebnisse mit geringen Nachweisgrenzen liefern, allerdings können diese Methoden weder Wasserstoff oder Isotope nachweisen, noch liefern sie für größere organische Moleküle neben dem Nachweis von funktionellen Gruppen weiteren Informationen. Mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) können zwar hochauflösende Abbildungen von Oberflächen mit großer Schärfentiefe erstellt werden, jedoch erlangt man mit diesen Verfahren keinerlei chemische Informationen über die zu untersuchende Probe.^[54]

Die Geburtsstunde von SIMS war 1949, als *Herzog* und *Viehböck* an der Universität von Wien das erste Gerät beschrieben, welches Sekundärionen für analytische Zwecke verwendete.^[55] Bis in die 70er Jahre wurden anschließend an vielen Universitäten und Industrielaboren weitere SIMS-Instrumente entwickelt, die sich vor allem mit der Ausweitung der Technik auf andere Primärionen und weitere Probenmaterialien konzentrierten. Als Detektoren wurden bis dahin hauptsächlich Sektorfeld- oder Quadrupolmassenspektrometer verwendet. In den 1980er Jahren koppelte die Gruppe um *Benningshoven* in Münster die SIMS-Instrumente mit Flugzeitdetektoren und erreichten so eine bessere Massenauflösung bei einem größeren erreichbaren Massenbereich.^[56] Seitdem schritt die Entwicklung der ToF-SIMS-Geräte immer weiter voran und sie finden vielfältige Einsatzmöglichkeiten, wie für Halbleiter, Metalle, Legierungen, aber auch für nichtleitende Materialien wie Keramiken und Gläser, biologische Zellen, Polymere, Membranen, pharmazeutische Erzeugnisse usw.

3.4.1 Allgemeines Prinzip

Um mit ToF-SIMS Oberflächen zu charakterisieren, wird zunächst ein energiereicher Ionenstrahl benötigt. Diese sogenannten Primärionen werden auf die Probenoberfläche geschossen, dabei übertragen sie ihre Energie in elastischen Stößen an die Atome der Probe. Diese Atome lösen sich nun von ihrem ursprünglichen Aufenthaltsort und kollidieren mit weiteren Atomen in der Probe und so weiter, dadurch wird eine Stoßkaskade induziert, die zwischen 5 und 10 nm tief in die Probe hineinreichen kann. Allerdings bekommt nur Probenmaterial der ersten zwei bis drei Monolagen (etwa 0,6 nm) genug Energie, um die Oberflächenbindungsenergie zu überwinden und die Probe zu verlassen. Dieser Prozess wird auch als Zerstäubung oder Sputtern bezeichnet.^[57] Die meisten dieser herausgesputterten Partikel sind elektrisch neutral, es handelt sich oft um größere Molekülcluster. Die geladenen Partikel, die die Probe verlassen, werden als Sekundärionen bezeichnet. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

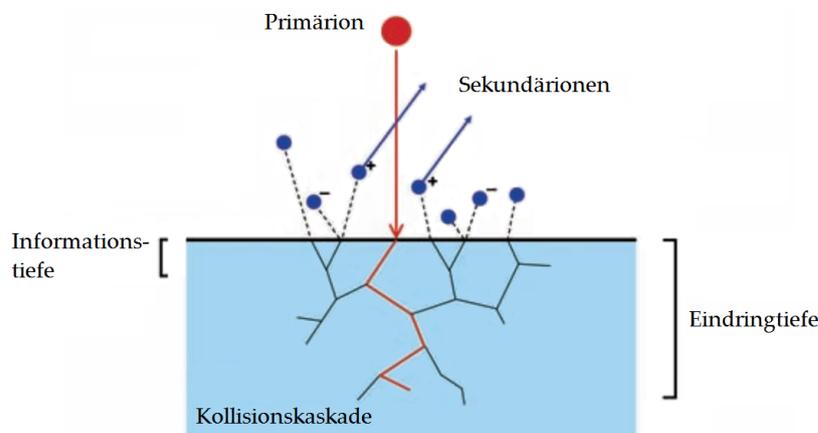


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des Prinzips von SIMS.^[58]

Die Sekundärionen mit der gewünschten Polarität werden anschließend mit einem Flugzeit-Massenspektrometer gesammelt und gemäß ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis detektiert. Um zu gewährleisten, dass die Sekundärionen gleichzeitig in die Flugstrecke eintreten, wird der Primärionenstrahl gepulst. Anschließend werden die aus der Probe ausgetretenen Ionen beschleunigt und aus der gemessenen Flugzeit berechnet sich das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis gemäß der folgenden Gleichung:^[54]

$$m/z = \frac{2 \cdot U \cdot t^2}{L^2} \quad (3.19)$$

m/z : Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, U : Beschleunigungsspannung, t : Flugzeit, L : Länge der Flugstrecke

Für die Massenauflösung eines Flugzeitmassenspektrometers wird unter anderen die Anfangsenergie der Sekundärionen E und die Pulsbreite des Primärionenstrahls berücksichtigt:^[54]

$$R = \frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta E}{E} + \frac{2\Delta t_P + \Delta t_D}{t} \quad (3.20)$$

R : Auflösung, E : Anfangsenergie der Sekundärionen, t_P : Primärpulsbreite, t_D : Zeitauflösung des Detektors

3.4.2 Aufbau

Der grundlegende Aufbau eines ToF-SIMS ist in Abbildung 3.9 gezeigt.

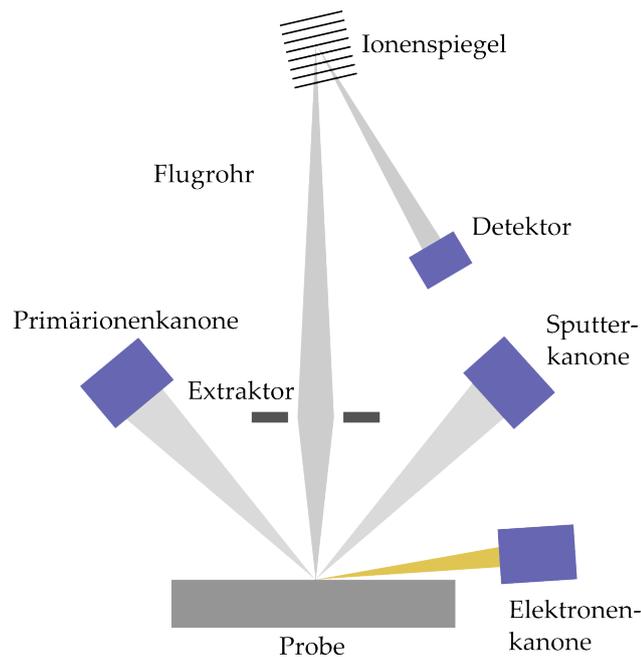


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Grundkomponenten eines ToF-SIMS.

Die Primärionenkanone erzeugt einen fokussierten Ionenstrahl und beschießt damit die Probenoberfläche in einem Winkel von 45° . Die herausgeschlagenen Sekundärionen werden mit der Extraktionselektrode (Extraktor) in der gewünschten Polarität gebündelt und in das Flugrohr geleitet. Über einen Ionenspiegel, der die Flugstrecke für eine bessere Auflösung nochmals verlängert, gelangen die Ionen an den Detektor, an dem sie schließlich nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis registriert werden. Weiterhin ist eine zweite Ionenkanone vorhanden, die sogenannte Sputterkanone. Ihre Aufgabe ist die vollständige Entfernung der jeweils obersten Atomlagen (Sputtern), damit ein Tiefenprofil der Probe erhalten werden kann. Dafür wechseln sich Primärionenkanone und Sputterkanone ab: nach Aufnahme eines vollständigen Massenspektrums entfernt die Sputterkanone die oberste Probenschicht und das nächste Massenspektrum wird aufgenommen usw. Aus den Daten kann anschließend ein dreidimensionales Bild der chemischen Zusammensetzung der Probe erhalten werden. Die meisten der heutigen ToF-SIMS-Geräte besitzen zusätzlich eine Elektronenkanone, um die Probenaufladung auszugleichen, die sich während des Bombardements mit Primärionen einstellt. Alle Komponenten befinden sich in einer

Ultrahochvakuumkammer mit einem Restdruck von ungefähr 10^{-9} mbar. Auf den Aufbau und die Funktionsweise der einzelnen Bausteine des ToF-SIMS wird im Folgenden genauer eingegangen.

3.4.2.1 Primärionenkanone

Die Primärionenkanone wird auch als LMIG bezeichnet, dies steht für *liquid metal ion gun*, sie generiert die Primärionen.^[59] Hauptsächlich verwendet werden Cs^+ , Ar^+ , Xe^+ oder Ga^+ . Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Bi^+ als Primärion gearbeitet. Der detaillierte Aufbau des Ionenemitters ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Das elementare Bismut, welches als Primärionenquelle verwendet werden soll, befindet sich in einem Reservoir am Ende einer Nadel oder Kapillare. Dieses Reservoir wird mit einer Heizspannung erhitzt, bis sich das Metall verflüssigt, dabei bildet sich ein dünner Metallfilm um die Nadel. An eine Supressorelektrode, die sich direkt am Ende der Nadel befindet, wird ein starkes elektrisches Feld angelegt, und Ionen werden über die sogenannte Feldverdampfung erzeugt.^[60] Die erzeugten Primärionen werden anschließend mit einer Extraktorelektrode gebündelt und beschleunigt. Dieser Primärionenstrahl wird über ein komplexes Ionenführungssystem (rechts in Abb. 3.10) auf die Probe fokussiert und über den gewünschten Messbereich gerastert. Die Ionen werden mit einer Energie von 25 keV auf die Probe gebracht, dabei erreichen sie einen Strom zwischen 0,5 pA und 1,0 pA auf der Probe. Die Primärionenkanone ist nur für die Erzeugung von Sekundärionen für die Analyse bestimmt. Für den Probenabtrag zur Tiefenprofilanalyse wird eine weitere Ionenkanone benötigt.

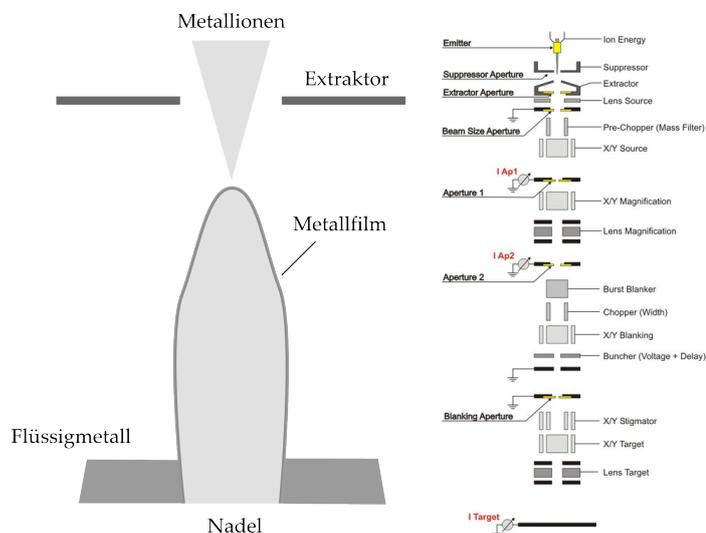


Abb. 3.10: Schematische Darstellung eines LMIG-Emitters (links) und des Linsensystems der kompletten Primärionenkanone im ToF-SIMS^[61] (rechts).

3.4.2.2 Sputterkanone

Die zweite Ionenkanone im ToF-SIMS wird auch als DSC-S-Kanone bezeichnet (*dual-source column for sputtering*). Sie verfügt über zwei verschiedene Ionenspezies, die zum Sputtern der

Probenoberfläche verwendet werden können. Zum einen können O_2^+ -Ionen als Sputterspezies gewählt werden, die durch Elektronenstoßionisation erzeugt werden. Dafür wird Sauerstoffgas durch einen Elektronenschauer geleitet, und bei der Kollision der Sauerstoffatome mit den Elektronen wird der Sauerstoff ionisiert und als O_2^+ auf die Probe fokussiert. Zum anderen kann eine thermionische Caesium-Ionenquelle verwendet werden, um Cs^+ -Ionen als Sputterspezies zu verwenden. Die Energie der Ionen kann von 1 keV bis 3 keV variiert werden, dabei werden Ströme von 30 - 90 nA (Cs^+) und 90 - 250 nA (O_2^+) auf der Probenoberfläche erreicht. Die Cs^+ -Sputterquelle wird verwendet, um Sekundärionen mit überwiegend negativer Polarität zu erhalten, für Sekundärionen mit positiver Polarität wird O_2^+ als Sputterspezies gewählt.^[62] Der Grund hierfür sind sogenannte Matrixeffekte, die in Kapitel 3.4.4 ausführlicher behandelt werden. Die Sputterkanone funktioniert nach demselben Prinzip wie die Primärionenkanone. Allerdings werden durch die hohen Ströme, im Gegensatz zu der LMIG, die obersten Atomlagen der Probe in einem größeren Areal komplett entfernt. Somit kann anschließend ein Tiefenprofil erstellt werden, indem mit der LMIG die freigelegte Probenoberfläche analysiert wird. Die Erosionsrate der Probe während des Sputterprozesses kann mit folgender Formel abgeschätzt werden:^[63]

$$ER = \frac{I \cdot M}{e \cdot \rho \cdot N_A \cdot A} \cdot Y \quad (3.21)$$

ER: Erosionsrate, I: Sputterstrom, M: Molekulargewicht, e: Elementarladung, ρ : Dichte, N_A : Avogadro-Konstante, A: Sputterfläche, Y: Sputterausbeute

Die Sputterausbeute Y hängt von vielen experimentellen Bedingungen ab, wie z.B. dem verwendeten Sputterion, dem Einfallswinkel, der Probenzusammensetzung und der Sublimationsenergie. Für Festkörper, die nur aus einer Atomsorte bestehen, haben *Matsunabi*^[64] und *Yamamura*^[65] in den 1980er Jahren eine empirische Formel entwickelt, um die Sputterausbeute vorherzusagen. Diese Formel wurde mehrfach überarbeitet.^[66] Auf dieser Grundlage existieren Tabellenwerke^[61] für verschiedenste Kombinationen aus Primärion, Energie, Einfallswinkel und Substrat, mit deren Hilfe die Sputterausbeute und damit auch die Erosionsrate bei der Tiefenprofilierung abgeschätzt werden kann. Allerdings gilt diese empirische Formel wie bereits erwähnt nur für Proben, die aus lediglich einer Elementsorte bestehen.

3.4.2.3 Massendetektor und Elektronenkanone

Die Massenanalyse in einem ToF-SIMS wird mit einem Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt. Es besteht aus einem Flugrohr mit einem Ionenspiegel und einer Mikrokanalplatte (MCP, *microchannel plate*) als Detektor (siehe auch Abb. 3.9). Da die Flugzeit der Sekundärionen nach Gleichung 3.19 proportional zu ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ist, werden sie gemäß dieses Verhältnisses detektiert und aufgezeichnet. Es können Ionen mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von bis zu 810 erfasst werden.

Werden Isolatoren oder schlecht leitende Proben mit ToF-SIMS untersucht, so kann es zum Problem der Oberflächenaufladung kommen. Der positiv geladene Primärionenstrahl, der auf die

Probe trifft, führt zu einer positiv aufgeladenen Probenoberfläche. Die Ladungskompensation über den geerdeten Probenhalter wird durch die schlechte Leitfähigkeit der Probe blockiert. Dieser Aufladungseffekt der Oberfläche kann dazu führen, dass sich die Energie der emittierten Sekundärionen ändert und sie dadurch nicht mehr im Massendetektor erfasst werden können. Auch die Primärionen können von dem positiven Potential der Oberfläche beeinflusst werden. Sie werden abgelenkt, treffen nicht mehr auf die Oberfläche und die Analyse wird unterbrochen. Weiterhin kann das aus der Aufladung resultierende elektrische Feld zu unerwünschten Ionenwanderungen von sehr mobilen Ionen in der Probe führen.^[67,68] Die Aufladungseffekte können durch die Verwendung einer Elektronenkanone reduziert und nahezu ausgeschaltet werden. In der Elektronenkanone werden an einer Glühkathode Elektronen produziert, die mit einer Ringanode beschleunigt und mit Hilfe eines *Wehnelt*-Zylinders fokussiert werden. Dadurch entsteht ein Elektronenschauer niedriger Energie (< 20 eV), der während der gesamten Messung auf die Probe trifft und so die Aufladung der Oberfläche weitestgehend verhindert.

3.4.3 Messmodi

Wird ToF-SIMS als Oberflächenanalyseverfahren angewendet, können drei verschiedene Messmodi und deren Kombination ausgewählt werden. Diese sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Die gebräuchlichste Messmethode ist die Aufnahme eines Massenspektrums. Dabei wird ein Massenspektrum der Oberfläche einer Probe aufgenommen und ausgewertet. Die Information beschränkt sich hierbei auf ein typisches Massenspektrum mit einer Auftragung der Intensität (bzw. der Anzahl der Ereignisse) gegen das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Anschließend wird eine Massenkalkulation der Daten durchgeführt. Dies ist notwendig, um Abweichungen z.B. durch Totzeiteffekte des Detektors auszugleichen.^[69] Die maximale Nachweisgrenze bei ToF-SIMS ist stark element- und matrixabhängig. Aktuelle Geräte können eine Massennachweisgrenze von 60 ppm bei Ionen mit einem $m/z < 200$ erreichen. Bei größeren Molekülen verschlechtert sich dieser Wert auf bis zu 150 ppm.^[70] Diese grundlegende Messmethode ist Voraussetzung für alle weiteren Messmodi und wird vor jeder Messung durchgeführt.

Der zweite mögliche Messmodus ist die Bildgebung der Oberfläche (auch als *Imaging* oder statische SIMS bezeichnet).^[71,72] Dabei wird die Primärionenkanone mit einer so geringen Stromdichte über die Probe gerastert, dass nicht mehr als etwa eine Atomlage pro Stunde entfernt wird. Die Oberfläche kann somit als unverändert betrachtet werden. Als Information aus dieser Messmethode wird die chemische Zusammensetzung der Oberfläche in einem zweidimensionalen Bild erhalten, wie in Abbildung 3.11 an einem Beispiel gezeigt wird.

Dieser Messmodus des ToF-SIMS entspricht einer Multielementanalyse als Funktion der Position. Damit können Ausschnitte der Probenoberfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ bis zu $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ untersucht werden. Die laterale Auflösung wird dabei durch den Strahldurchmesser der Primärionenkanone bestimmt und beträgt etwa 300 nm.

Das dritte und wichtigste Verfahren ist die Tiefenprofilierung (dynamische SIMS)^[74], damit kann je nach Probe die Elementzusammensetzung bis in eine Tiefe von mehreren μm erfasst



Abb. 3.11: Sekundärionenbild einer Münze für ausgewählte Elemente. Helle Bereiche entsprechen einer hohen Zählrate für das jeweilige Ion (mc: *maximum ion count*, tc: *total ion count*).^[73]

werden. Für die Aufnahme von Tiefenprofilen kommt die Sputterkanone zum Einsatz. Sie entfernt die oberste Schicht der Probe, anschließend wird ein Massenspektrum aufgenommen, wieder eine Probenschicht entfernt usw. Durch die Kombination von Tiefenprofilierung und der oben beschriebenen 2D-Bildgebung können auch dreidimensionale Elementverteilungen der Probe erhalten werden.

Die Tiefenauflösung bei ToF-SIMS kann bis 1 nm betragen, sie ist aber von vielen proben- und instrumentenspezifischen Parametern abhängig. Instrumentelle Faktoren wie Inhomogenität oder schlechte Fokussierung des Ionenstrahls können die Auflösung verschlechtern, ebenso eine große Oberflächenrauigkeit der Probe. Da die Sputterrate stark vom Material abhängig ist, können auch Inhomogenitäten in der Probe, wie Kristalldefekte oder mehrere Phasen im Material zu einer Verringerung der Tiefenauflösung führen, da möglicherweise eine Komponente gegenüber einer anderen bevorzugt gesputtert wird. Mit geringerer Bedeutung, aber dennoch erwähnenswert, ist der Einfluss durch das Sputtern selbst. Dabei können Störungen auftreten, wie Schatteneffekte durch einen schlechten Einfallswinkel des Ionenstrahls, Kraterkanteneffekte oder eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Probe durch Implantation der Sputterionen, Zersetzung von Probenkomponenten oder Vermischung ausgelöst durch Stoßkaskaden im Innern der Probe.^[75,76]

Ein ideales Rechteckprofil der Probe wird auf Grund der oben genannten Faktoren mit einer ToF-SIMS-Messung stets eine Glockenform aufweisen, die durch eine *Gaußfunktion* beschrieben werden kann. Aus der Standardabweichung σ der *Gaußkurve* ergibt sich die Tiefenauflösung Δz , es gilt:

$$\Delta z = 2\sigma \quad (3.22)$$

Δz : Tiefenauflösung, σ : Standardabweichung

Um die Tiefenauflösung zu verbessern, sollten vorwiegend homogene Proben mit einer glatten, polierten Oberfläche verwendet werden. Der verwendete Ionenstrahl, sowohl für die Analyse als auch für das Sputtern, sollte eine konstante Stromdichte, niedrige Energie und kleinen Einfallswinkel aufweisen.

3.4.4 Matrixeffekte

Die Anzahl der Sekundärionen, die beim Beschuss einer Probe aus dieser austreten können, und damit auch die Intensität des Ionensignals, ist stark abhängig von der chemischen Umgebung (Matrix) des Atoms in der Probe. Dieses Phänomen wird als Matrixeffekt bezeichnet. Die Umgebung beeinflusst die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion die Oberflächenbindungsenergie überwindet. Dabei wirkt der Matrixeffekt nicht auf alle in der Probe enthaltenen Elemente gleichermaßen, einige werden stärker beeinflusst als andere, und es ist nicht möglich, die genaue Stärke des Effekts vorherzusagen. Aus diesem Grund ist ToF-SIMS kein quantitatives Verfahren, da aus der Sekundärionenintensität nicht direkt proportional auf die Konzentration des jeweiligen Elements in der Probe geschlossen werden kann. Matrixeffekte sind auch bei anderen Analysemethoden ein großes Problem, wie z.B. bei ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, *inductively coupled plasma mass spectrometry*). Da dort aber flüssige Proben untersucht werden, können mit einer Kalibration nach dem Standardadditionsverfahren dennoch quantitative Aussagen über die Analytkonzentration getroffen werden. Dabei wird zu der Probe mehrmals hintereinander eine bestimmte Menge des Analyten gegeben und durch die anschließenden Messungen der Zuwachs des Analytsignals bestimmt. Bei Festkörpern ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar.

Eine spezielle Form des Matrixeffekts ist der Instationäreffekt (auch: *transient effect*), für den zur Zeit noch keine Korrekturmethode existiert. Der Instationäreffekt tritt an der Oberfläche der Probe zu Beginn des Sputterprozesses auf, besonders wenn chemisch aktive Ionen wie O_2^+ oder Cs^+ verwendet werden. Er entsteht durch Implantation von Primär- und Sputterionen in die Probe, wobei die Matrix und somit auch die Ionenausbeute und Sputterrate in den ersten Nanometern einer Tiefenprofilierung verändert werden.^[77,78] Daher kann in diesem Bereich keine lineare Beziehung zwischen Sputterzeit und -tiefe hergestellt werden. Allerdings stellt sich schnell ein Gleichgewichtszustand zwischen implantierten und herausgeschlagenen Ionen ein, die zu einer konstanten Matrix für den weiteren Verlauf der Messung führt. Der Gleichgewichtszustand wird je nach experimentellen Bedingungen in den ersten 10-20 nm der Tiefenprofilierung erreicht, innerhalb dieses Bereichs sind jedoch systematische Fehler in der Tiefenskalierung von bis zu 10% zu erwarten.^[79] Der Einflussbereich des Instationäreffekts kann verringert werden durch einen

kleineren Einfallswinkel und kleinere Energien der Ionenkanonen, da dadurch die Vermischung der Ionen in der Probe abgeschwächt wird.^[80]

Der Matrixeffekt kann auch zum Vorteil genutzt werden. Durch den Beschuss mit geeigneten Ionen kann die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche so verändert werden, dass die Ionenausbeute gesteigert wird. Wird O_2^+ als Sputterspezies verwendet, wird die Oberfläche partiell oxidisch, welches die Anzahl der positiven Sekundärionen erhöht. Bei der Verwendung von Cs^+ als Sutterion wird eine Monolage des Alkalimetalls auf der Probe gebildet, welches zu einer erhöhten Ausbeute an negativ geladenen Sekundärionen führt.^[62]

3.4.5 Durchführung der Messungen

Die ToF-SIMS-Messungen wurden an einem *ToF-SIMS⁵* der Firma *IONTOF GmbH* aus Münster durchgeführt. Die Oberfläche der zu messenden Probe muss trocken, sauber und glatt poliert sein, die Probe selbst muss eine gerade Auflagefläche und Vakuumstabilität aufweisen. Die Probe wird auf dem Probenhalter angebracht und über ein Schleusensystem in die Messkammer des ToF-SIMS gebracht. Der Restdruck in der Analysenkammer betrug nach vollständiger Evakuierung stets zwischen $6 \cdot 10^{-8}$ mbar und $3 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Als Primärion wurde stets Bi^+ im *high current bunched mode* verwendet. Die Pulsbreite lag zwischen 6,6 ns und 9,3 ns, der gemessene gepulste Ionenstrom auf dem Probenhalter betrug bei allen Messungen zwischen 0,3 pA und 0,5 pA, bei einer Energie von 25 keV. Da bei allen Messungen verstärkt Wert auf positive Sekundärionen gelegt wurde, wurde eine O_2^+ -Sputterquelle mit einer Energie von 3 keV verwendet. Damit wurden je nach Messung Probenströme zwischen 140 nA und 250 nA erreicht. Die Erosionsrate verläuft proportional zu den Probenströmen und lag bei den verwendeten Glasproben zwischen $0,4 \text{ nm s}^{-1}$ und $0,8 \text{ nm s}^{-1}$. Der gesputterte Krater für die Tiefenprofilierung hatte eine Größe von $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$, der Bi^+ -Analysenstrahl rasterte über eine Fläche von $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ in der Mitte des Sputterkraters, um Kraterkanteneffekte zu vermeiden. Alle Tiefenprofile wurden im *non-interlaced mode* aufgenommen. Hierbei wird zunächst für 1 s mit der Sputterkanone Material von der Probenoberfläche abgetragen, anschließend wird nach einer Pause von 0,5 s ein Massenspektrum aufgenommen. Durch die Abwechslung der beiden Ionenkanonen und die Pause zwischen Sputtern und Spektrenaufnahme wird der Probenaufladung entgegengewirkt. Zusätzlich dazu wird während der gesamten Messung ein Elektronenschauer aus der Elektronenkanone mit einer Energie von 20 eV auf die Probe geleitet. Nach erfolgter Tiefenprofilierung wird die Höhe des entstandenen Kraters mit einem Profilometer *Sloan Dektak 3ST* der Firma *Veeco Instruments* ausgemessen. Die erhaltene Kratertiefe verhält sich linear zur Sputterzeit.

Die Auswertung der Messungen wurde mit dem Programm *SurfaceLab 6.1* von *IONTOF* durchgeführt. Für die Massenkalkulation wurden die Elementpeaks ausgewählt, die auch für die anschließende Tiefenprofilierung von Bedeutung waren, sowie einige Addukte. Die möglichen Peaks für die Kalibration sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Für jede Messung wird separat eine Massenkalkulation durchgeführt, dabei wurden mindestens sechs Peaks und deren Zuordnung aus Tabelle 3.1 verwendet, die sich über einen möglichst großen Massenbereich erstrecken.

Tab. 3.1: Mögliche Peaks und deren Zuordnung für die Massenkalkulation. Ist keine Isotopennummer angegeben, so handelt es sich um das am häufigsten vorkommende Isotop.

m/z	Zuordnung	m/z	Zuordnung
1,0078	H ⁺	43,9697	SiO ⁺
15,9936	O ⁺	45,9785	Na ₂ ⁺
19,9792	Ca ²⁺	46,9693	PO ⁺
22,9880	Na ⁺	55,9580	CaO ⁺
27,9731	Si ⁺	56,9668	CaOH ⁺
30,9698	P ⁺	84,9118	Rb ⁺
38,9630	K ⁺	86,9092	⁸⁷ Rb ⁺
38,9819	NaO ⁺	132,9054	Cs ⁺
39,9587	Ca ⁺	194,9327	Pt ⁺
43,9523	⁴⁴ Ca ⁺	196,9666	Au ⁺

3.5 Das Nernst-Planck-Poisson-Modell

Um ein besseres Verständnis des Ionentransports durch Gläser, induziert durch Bombardement mit Alkaliionen, zu erlangen, lassen sich theoretische Berechnungen auf der Basis der Gleichungen von *Nernst*, *Planck* und *Poisson* (NPP) erstellen. Das *Nernst-Planck-Poisson-Modell* (NPP-Modell) wurde erstmals für die Beschreibung von Tiefenprofilen, die mittels BIIT erzeugt wurden, von *Schäfer et al.* angewendet.^[51,53,81] Dieses Modell soll im Folgenden näher behandelt werden.

Die *Nernst-Planck*-Gleichung (Gl. 3.23) beschreibt die Elektrodifusion (Migration und Diffusion) mobiler Ionen.

$$\vec{J} = -D \left(\vec{\nabla} n + n \vec{\nabla} \phi \frac{Ze}{k_B T} \right) \quad (3.23)$$

\vec{J} : Ionenfluss, D : Diffusionskoeffizient (der thermodynamische Faktor ist näherungsweise gleich eins), n : Ionendichte, $\vec{\nabla} n$: Ionendichtegradient, $\vec{\nabla} \phi$: Potentialgradient, Z : Ladungszahl

Der erste Term der Gleichung beschreibt die Diffusion der Ionen entlang eines Gradienten der Ionendichte, der zweite Term veranschaulicht die Migration der Ionen unter dem Einfluss eines Potentialgradienten. Die Ionendichte umfasst sowohl die Ionen, die durch Bombardierung in das Glas hineingelangen, als auch die mobilen Ionen, die bereits intrinsisch im Glas vorhanden sind (n_{bg}). Gleichung 3.24 beschreibt das elektrische Potential selbstkonsistent zur Ionenverteilung.

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \left(\epsilon(\vec{r}) \vec{\nabla} \phi \right) = -eZ(n - n_{bg}) \quad (3.24)$$

$\epsilon(\vec{r})$: dielektrische Funktion des Glases, n : Gesamtionendichte, n_{bg} : ursprünglich im Glas vorhandene Ionen (bg : background)

Diese Gleichung, die *Poisson*-Gleichung, verdeutlicht die Änderung des elektrischen Feldes, welches durch die eingebrachte Ladung induziert wird. Die Zeitabhängigkeit des Ionentransports wird durch das zweite *Ficksche* Gesetz in das Modell eingebracht, dabei wird die Teilchenzahlerhaltung berücksichtigt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (3.25)$$

Diese drei Gleichungen (Gl. 3.23 bis 3.25) liefern die Grundlage für das NPP-Modell, mit dem die Diffusionsprofile der Ionen theoretisch simuliert werden können. Bevor das Gleichungssystem gelöst werden kann, müssen einige Vereinfachungen am betrachteten System angenommen werden. (Abb. 3.12) Die zylinderförmige Probe wird als perfekt homogen betrachtet und der auftreffende Ionenstrahl als radial symmetrisch angenommen. Die Beschreibung der Probe erfolgt mit Zylinderkoordinaten (ϱ, θ, z) . Der Transport soll ebenfalls unabhängig vom Winkel θ sein.

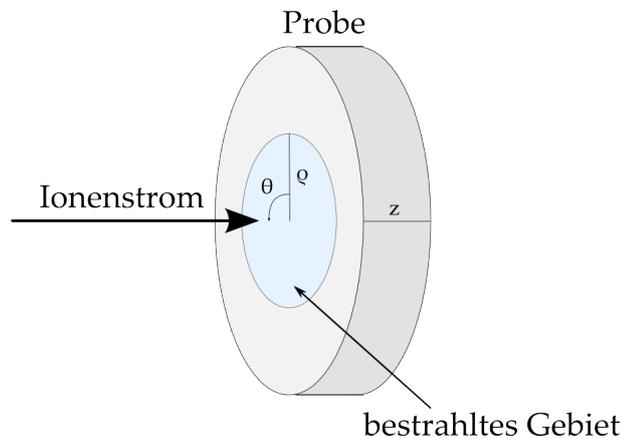


Abb. 3.12: Vereinfachende Annahmen für Probe und Ionenstrahl im NPP-Modell.

Da die Glasprobe sehr dünn (ca. 1 mm) gegenüber ihres Durchmessers (ca. 15 mm) ist, kann der radialsymmetrische Transport vernachlässigt werden. Der betrachtete Vorgang vereinfacht sich somit auf die Ionenbewegung entlang der z -Achse. Die Glasprobe kann dann in diskrete Volumenelemente unterteilt werden. (Abb. 3.13).

Jedem Volumenelement wird eine Koordinate (i) zugeordnet. Die Volumenelemente haben unterschiedliche Größen und Ausdehnungen in axialer (Δz_i) Richtung. Jedem Volumenelement wird eine Ionendichte n_i und ein Potential ϕ_i zugeordnet. Zwei in axialer Richtung direkt benachbarte Volumenelemente werden mit der Notation i und $i + 1$ bezeichnet, die axiale Ionenflussdichte ist mit $J_{i,i+1}$ gegeben.

Durch die angenommene Homogenität und Isotropie der Probe ergibt sich eine konstante dielektrische Funktion ε_r und ein konstanter Diffusionskoeffizient D . Werden nur Alkaliionen als mobile Ionen betrachtet, gilt für die Ladungszahl $Z = +1$. Weiterhin wird angenommen, dass die ionische Leitfähigkeit der Probe viel höher ist als die elektronische Leitfähigkeit, daher wird ein eventueller Elektronenfluss vernachlässigt. Für den vereinfachten eindimensionalen Fall des Transports in z -Richtung ergeben sich folgende diskrete NPP-Gleichungen:

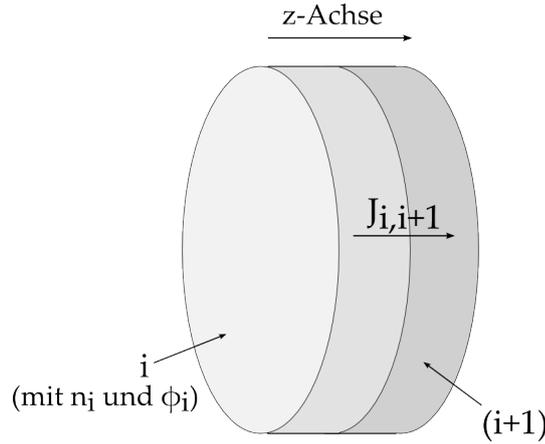


Abb. 3.13: Schema der Diskretisierung der Probe in einzelne Volumenelemente.

$$J_{i,i+1} = -D_i \left(\frac{n_{i+1} - n_i}{\Delta z_{i,i+1}} + \frac{n_i \Delta z_{i+1} + n_{i+1} \Delta z_i}{2\Delta z_{i,i+1}} \cdot \frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{\Delta z_{i,i+1}} \cdot \frac{e}{k_B T} \right) \quad (3.26)$$

$$\phi_i = \frac{e (n_i - n_{bg}) \Delta z_i \Delta z_{i+1,i} \Delta z_{i,i-1} + \varepsilon_0 \varepsilon_r (\phi_{i+1} \Delta z_{i,i-1} + \phi_{i-1} \Delta z_{i+1,i})}{\varepsilon_0 \varepsilon_r (\Delta z_{i,i-1} + \Delta z_{i+1,i})} \quad (3.27)$$

$$\frac{d}{dt} n_i(t) = \frac{(J_{i+1,i} - J_{i,i-1})}{\Delta z_i} \quad (3.28)$$

$$\text{mit } \Delta z_{i,i+1} = 0,5 (\Delta z_i + \Delta z_{i+1})$$

Die Gleichungen zeigen, dass die Ladungsträgerverteilung und der Potentialverlauf selbstkonsistent gekoppelt sind. Das Potential hängt sowohl von der Ionendichte im gleichen Volumenelement ab, als auch vom Potential in den Nachbarvolumenelementen. Dies bedeutet, dass sich beim Einbringen von Ladung das Potential sowohl im ersten, als auch im benachbarten zweiten Inkrement ändert. Wird das Potential im zweiten Inkrement anschließend neu berechnet, ändert sich wieder das des ersten Inkrements usw. Dieses Selbstkonsistenzproblem wird gelöst, indem das Potential mit der *Poisson*-Gleichung für alle Inkremente in ihrer Reihenfolge berechnet wird. Mit dieser ersten Näherung wird die Gleichung erneut gelöst und das Vorgehen solange wiederholt, bis das Potential gegen einen bestimmten Wert konvergiert, der selbstkonsistent mit der Ionenverteilung im Glas ist. Die Konvergenz kann mit kleineren Zeitschritten in der Berechnung verbessert werden.

Für die Berechnung des Potentials (Gl. 3.27) müssen zunächst Randbedingungen für das Potential an den Grenzflächen vor und hinter der Probe festgelegt werden. Die Probenrückseite ist mit einer geerdeten Metallelektrode verbunden, somit kann das Potential der Rückseite näherungsweise gleich Null gesetzt werden. Dabei werden eventuell auftretende Potentialsprünge an der Grenzfläche aufgrund des chemischen Potentials vernachlässigt. Die Voraussetzung dafür ist allerdings, dass an der Rückseite der Probe eine Neutralisation der Ionen stattfindet. Am Rand der Probe in

radialer Richtung findet sich keine Erdung, da aber nur der Transport in z-Richtung betrachtet wird, kann die Probenkante vernachlässigt werden. Das Oberflächenpotential der Probe ist durch die Repellerspannung U_{Rep} des Bombardementstrahls definiert, es kann maximal diesen Wert annehmen, solange genügend Ionenstrom auf die Probe auftrifft. Hat das Potential einmal diesen Wert erreicht, werden alle weiteren eintreffenden Ionen von der Oberfläche abgelenkt. Falls nicht genügend Ionenstrom zur Verfügung steht, wird das Oberflächenpotential durch den Blindstrom I_{blind} limitiert.

Damit ist das Oberflächenpotential auch durch die Flussdichte durch das Probenmedium bestimmt. Dieser Wert ist gegeben mit:

$$J_{Probe}^{max} = \frac{U_{Rep}}{ZeAR} \quad (3.29)$$

J_{Probe}^{max} : maximal mögliche Ionenflussdichte durch die Probe, U_{Rep} : Repellerspannung, A : bestrahlte Fläche, R : Gleichstromwiderstand der Probe

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Arrhenius-Plots und Leitfähigkeit von Gläsern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Calciumphosphatgläser mit unterschiedlichen Anteilen an mobilen Alkaliionen systematisch untersucht. Zunächst wurde mittels Impedanzspektroskopie ihre Leitfähigkeit bestimmt. Die Ermittlung des Gleichstromleitfähigkeitsplateau bei verschiedenen Temperaturen lieferte den *Arrhenius*-Plots des jeweiligen Glases, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Bei den verwendeten Calciumphosphatgläsern handelt es sich um bioresorbierbare Gläser mit der allgemeinen Bezeichnung CaXA (mit $X = 20-50$ und $A = \text{Na}-\text{Cs}$), wobei die Bezeichnung Rückschlüsse auf die Zusammensetzung zulässt. Die Gläser haben einen konstanten Netzwerkformeranteil von 45% P_2O_5 , CaO ist zu $X\%$ ($X = 20-50$) Bestandteil des Glases. Zu $(55-X)\%$ enthalten die Gläser ein Alkalioxid, A_2O (mit $A = \text{Na}-\text{Cs}$), wobei das Alkaliion die mobile Ionenspezies im Glas darstellt. Die Gläser mit Kalium, Rubidium und Caesium als mobilste Ionenspezies wurden von J. *Martin* im Rahmen seiner Masterarbeit hergestellt.^[82] Die Calciumphosphatgläser mit Natriumoxid (CaXNa) wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und tragen daher im Folgenden häufig die vereinfachte Bezeichnung CaX, ohne separate Angabe des mobilen Alkaliions.

Abbildung 4.1 zeigt die *Arrhenius*-Plots der CaXNa und CaXK Gläser, in Abbildung 4.2 sind die entsprechenden Plots für die CaXRb und CaXCs Gläser gezeigt.

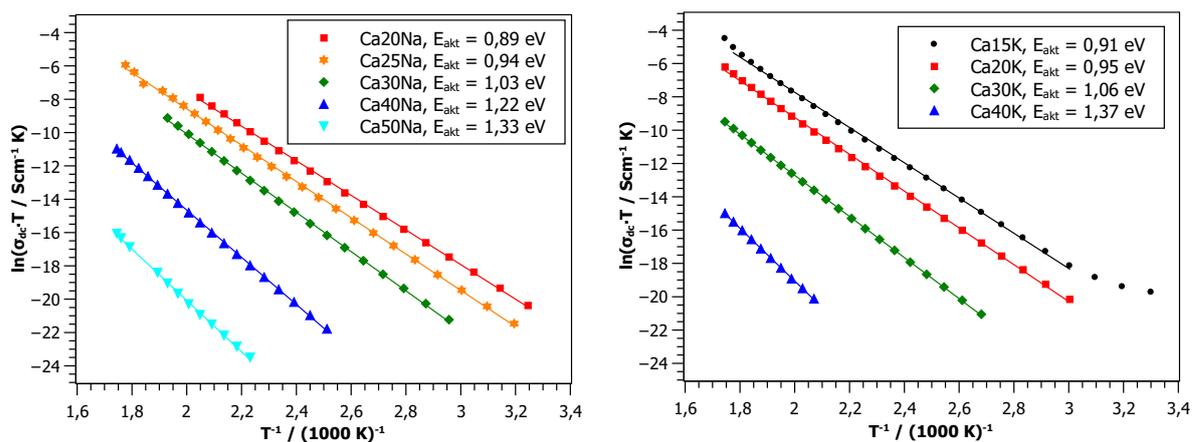


Abb. 4.1: *Arrhenius*-Plots der CaXNa Gläser (links) und der CaXK Gläser (rechts).

Die spezifische Leitfähigkeit σ_{dc} der Gläser nimmt bei steigendem Calciumgehalt ab. Dies entspricht den Erwartungen, da bei steigendem Calciumgehalt der Anteil der mobilen Alkaliionen-

spezies abnimmt, und damit weniger Ionen zur Verfügung stehen, die zur Leitfähigkeit des Glases beitragen.^[83] Allerdings ist dabei der Mobilitätseffekt stärker als der reine Anzahldichteeffekt.

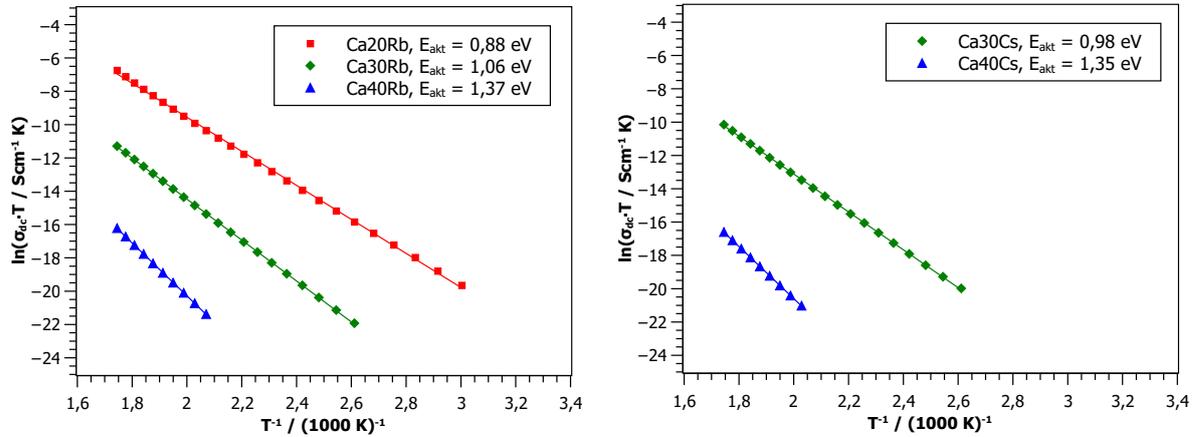


Abb. 4.2: Arrhenius-Plots der CaXRb Gläser (links) und der CaXCs Gläser (rechts).

Entsprechend steigt die Aktivierungsenergie E_{akt} mit steigendem Calciumanteil und abnehmender Leitfähigkeit. Derselbe Trend wurde bereits von J. Martin berichtet, der die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie dieser Gläser mittels BIIT untersuchte.^[84] Die Aktivierungsenergien der Gläser, die aus den Leitfähigkeitsdaten der Impedanzspektroskopie erhalten wurden, sind in Tabelle 4.1 nochmals zusammengefasst.

Tab. 4.1: Aktivierungsenergien der Calciumphosphatgläser bei unterschiedlichen Calcium- und Alkaliiongehalten. Die Aktivierungsenergie von Ca20Cs wurde von J. Martin mittels BIIT bestimmt.

Glas	E_{akt} / eV	Glas	E_{akt} / eV	Glas	E_{akt} / eV	Glas	E_{akt} / eV
		Ca15K	0,91				
Ca20Na	0,89	Ca20K	0,95	Ca20Rb	0,88	Ca20Cs	0,74 ^[85]
Ca25Na	0,94						
Ca30Na	1,03	Ca30K	1,06	Ca30Rb	1,06	Ca30Cs	0,98
Ca40Na	1,22	Ca40K	1,37	Ca40Rb	1,37	Ca40Cs	1,26
Ca50Na	1,33						

Um den Einfluss des mobilen Kations auf Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie zu untersuchen, können dieselben Daten in einer anderen Sortierung dargestellt werden, wie in Abbildung 4.3 und 4.4 geschehen. Hier sind die Daten mit konstantem Calciumoxidanteil zusammengefasst, nur das Alkaliion ändert sich in der Glaszusammensetzung.

Bei der Betrachtung der Abbildungen ist zunächst kein klarer Trend im Verlauf der absoluten spezifischen Leitfähigkeiten zu erkennen. Zunächst wäre zu erwarten, dass die Leitfähigkeit mit größer werdendem Alkaliion sinkt und die Aktivierungsenergie entsprechend steigt, da sich die Mobilität des größeren Kations in der Glasnetzstruktur verringert. Dieser Trend wird

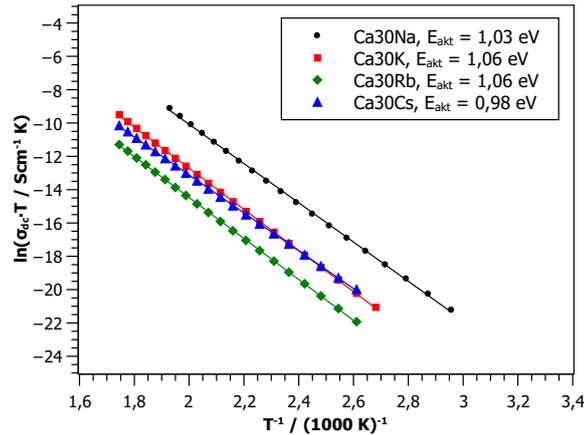


Abb. 4.3: Arrhenius-Plots der Ca30A Gläser.

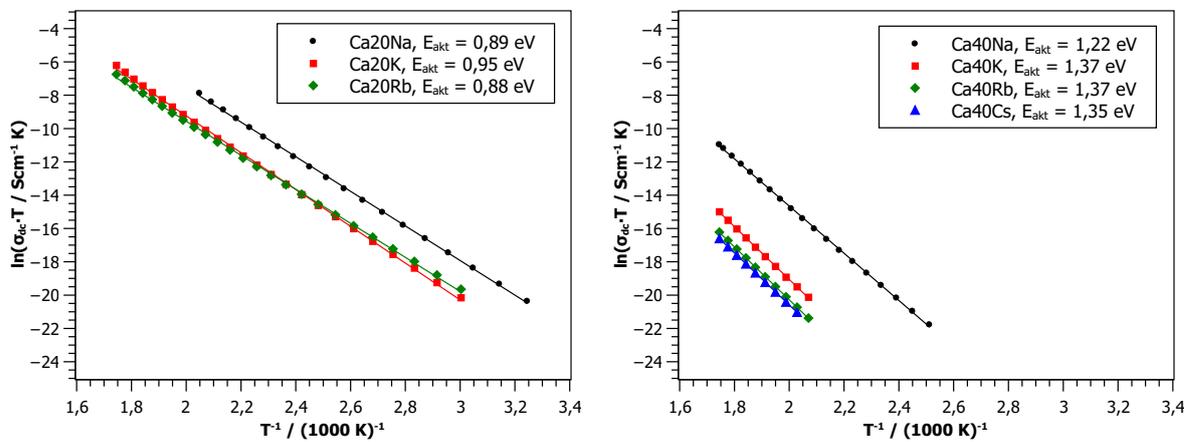


Abb. 4.4: Arrhenius-Plots der Ca20A Gläser (links) und der Ca40A Gläser (rechts).

aber von Ca30Cs durchbrochen. Außerdem kommt es zu Überschneidungen der Arrhenius-Plots bei Ca20K und Ca20Rb, Ca30K und Ca30Cs, und Ca40Rb und Ca40Cs. Für eine bessere Beurteilung ist es allerdings notwendig, das CaO in die Überlegungen mit einzuschließen und daher das Radienverhältnis von Calcium-zu-Alkaliion $r_{Ca^{2+}}/r_{A^+}$ gegen die Aktivierungsenergie E_{akt} aufzutragen (Abb. 4.5).^[86]

Hierbei ist zu erkennen, dass der Verlauf der Aktivierungsenergie bei Gläsern mit konstantem Calciumoxidgehalt bei Kalium als mobiler Ionenspezies ein nicht stark ausgeprägtes Maximum durchläuft. Generell unberücksichtigt bleibt dabei eine mögliche Mobilität des Calciumionen, denn im Zeitfenster des *Hopping*-Prozesses der schnellen Alkaliionen sind die langsamen Calciumionen quasi unbeweglich, die Alkaliionen bewegen sich im quasistatischen Netzwerk des Zwischenoxids CaO. Allerdings erreichen die Erdalkaliionen der Zwischenoxide, wie hier Calcium, ihre höchste Mobilität, wenn das Radienverhältnis nahe Eins ist, wie hier bei den CaXNa Gläsern der Fall.^[86] Für eine genauere Interpretation des Verlaufs der Aktivierungsenergie sind allerdings

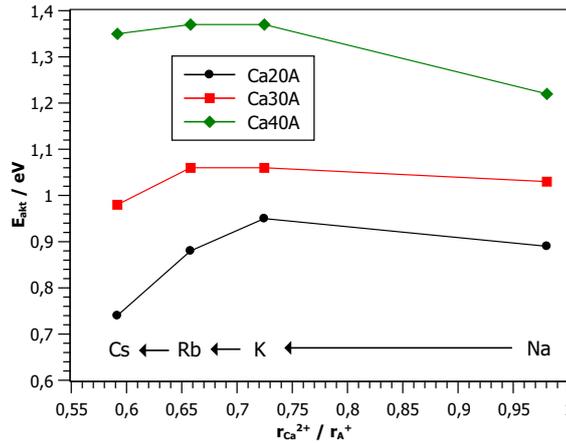


Abb. 4.5: Auftragung der Aktivierungsenergie gegen das Radienverhältnis von Calcium-zu-Alkaliion. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen einzig der Verdeutlichung. (Ionenradien nach [87]).

genauere Kenntnisse über die exakte Glasstruktur nötig. Es ist ebenfalls bekannt, dass die Relaxationstemperatur bei der Glasherstellung einen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben kann. [88]

Eine mögliche Erklärung liefert das *Anderson-Stuart*-Modell von 1954. [89] O.L. *Anderson* und D.A. *Stuart* entwickelten eine Gleichung, mit deren Hilfe die Aktivierungsenergie von Ionen in Silikatglas berechnet werden kann. In die Gleichung fließen Parameter wie Größe und Valenz des Ions, Bindungsenergien u.a. ein. Demnach hat das Na^+ -Ion die geringste Aktivierungsenergie. Kleinere Ionen haben höhere Aktivierungsenergien, da sie fester an die NBOs gebunden sind, und größere Ionen haben höhere Aktivierungsenergien, weil sie das Netzwerk überwinden müssen, welches durch die Ionengröße des Netzwerkformers vorgegeben ist. Nach diesem Modell müssten die Kurven in Abbildung 4.5 ein Minimum durchlaufen, welches in der Originalliteratur für Silikatgläsern bei Natrium liegt. Um dies zu ermitteln, sind entsprechende Daten von Ionen, die kleiner sind als Na^+ (wie Li^+ oder Cu^+), von großem Interesse.

4.2 Elektrothermische Polarisierung ionenleitender Gläser

4.2.1 TSDC-Messungen

Die Depolarisationsstrommessungen wurden durchgeführt, um die während des Polarisationsvorgangs im Glas gespeicherte Ladung zu bestimmen. Dafür wird das Glas zunächst bei verschiedenen Spannungen für 90 min polarisiert, anschließend wird nach Kurzschließen der geflossene Depolarisationsstrom gemessen und daraus die gespeicherte Ladung berechnet.

Es wurden das Bioglas 46S4 und das bioresorbierbare Ca30 Glas untersucht. 46S4 verfügt über eine bessere Leitfähigkeit und eine geringere Aktivierungsenergie als die Calciumphosphatgläser, der *Arrhenius*-Plot ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

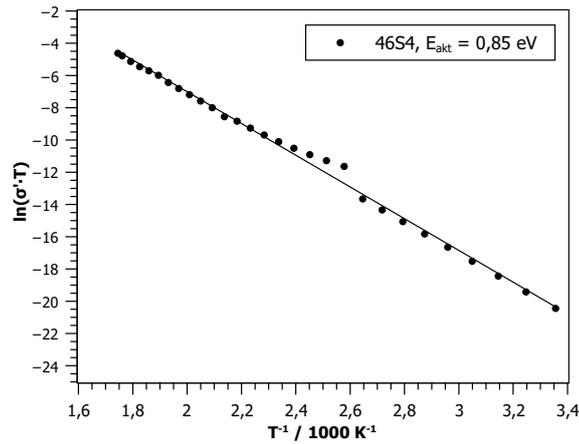


Abb. 4.6: Arrhenius-Plot von 46S4.

Die Polarisierungsexperimente wurden bei Polarisierungsspannungen U_{pol} von 50 V, 250 V und 490 V bei einer Temperatur von 200 °C (46S4) bzw. 240 °C (Ca20, Ca30) durchgeführt. Die gemessenen Depolarisationsstromdichten J_d für 46S4 und beispielhaft für Ca30 sind in Abbildung 4.7 aufgeführt. Die Auftragung für Ca20 findet sich im Anhang. Die gespeicherte Ladung Q errechnet sich aus dem Integral der Stromdichte und der Aufheizrate nach Gleichung 3.14 in Kapitel 3.2.

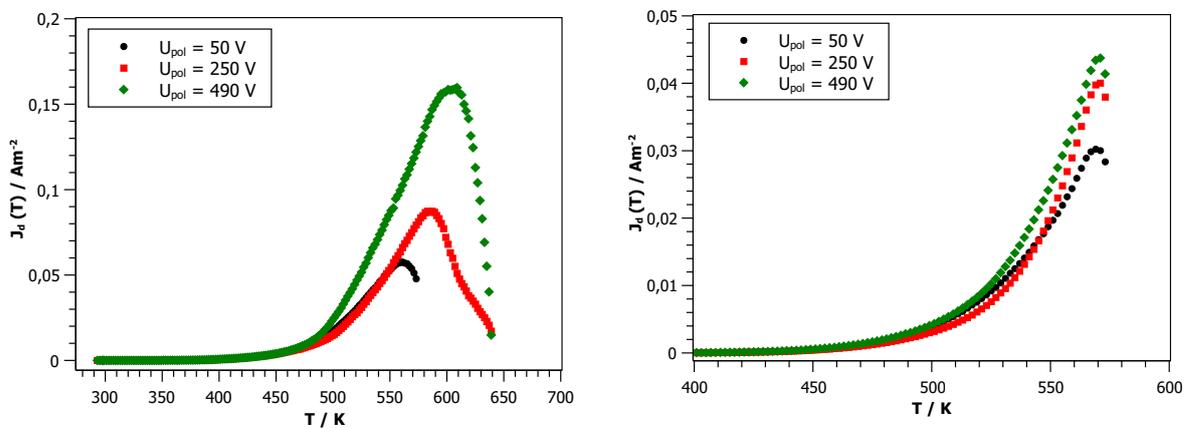


Abb. 4.7: TSDC-Messungen von 46S4 (links) und Ca30 (rechts) bei drei verschiedenen Polarisierungsspannungen. Die Heizrate für die Depolarisationsstrommessung betrug $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$.

Bei beiden Glasarten ist zu erkennen, dass mit höherer Polarisierungsspannung die Menge der gespeicherten Ladung ansteigt. Auch sind insgesamt bei 46S4 größere Stromdichten gemessen worden, als bei Ca30. Generell werden bei Depolarisationsstrommessungen von Alkaliionengläsern drei Strompeaks gefunden.^[49] Der erste Peak entspricht der Depolarisation der Alkaliionen im Volumen, der zweite Peak steht für die Auflösung der Verarmungszone unter der Anode, und der dritte entspricht der Auflösung der Alkaliionenanhäufung unter der Kathode.^[90] In

den gemessenen Stromdichtekurven in Abbildung 4.7 kann der erste Depolarisationspeak, der oft nur sehr schwach ausgeprägt ist, nicht identifiziert werden. Er liegt meist bei kleineren Temperaturbereichen zwischen 350 K und 400 K. In den Kurven kann nur ein einziger, stark ausgeprägter Peak ermittelt werden, der zumindest bei Ca30 nicht vollständig aufgenommen ist. Eine Messung bei höheren Temperaturen war bautechnisch bedingt nicht realisierbar, außerdem sollte der Glaspunkt der Proben nicht überschritten werden, welcher für 46S4 bei 683 K, und für Ca30 bei 653 K liegt.^[49]

Für 46S4 deutet sich bei der Messung mit $U_{pol} = 250$ V bei 620 K die Schulter eines zweiten, überlagerten Peaks an. Jedoch ist eine klare Trennung in zwei Maxima nicht möglich. Daher wurde die gespeicherte Ladung nicht separat für einzelne Vorgänge bestimmt, sondern stattdessen die gesamte Kurve integriert. Die Peaks wurden dafür mit einer *Lorentz*-Anpassung beschrieben und anschließend das Integral von 350 K bis 650 K bestimmt. Die daraus berechneten Ladungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und in Abbildung 4.8 graphisch dargestellt.

Tab. 4.2: Gespeicherte Ladung Q in Gläsern aus TSDC-Messungen.

	46S4	Ca30
U_{pol} / V	$Q / \text{C m}^{-2}$	$Q / \text{C m}^{-2}$
50	66,81	27,88
250	98,63	29,54
490	201,11	35,86

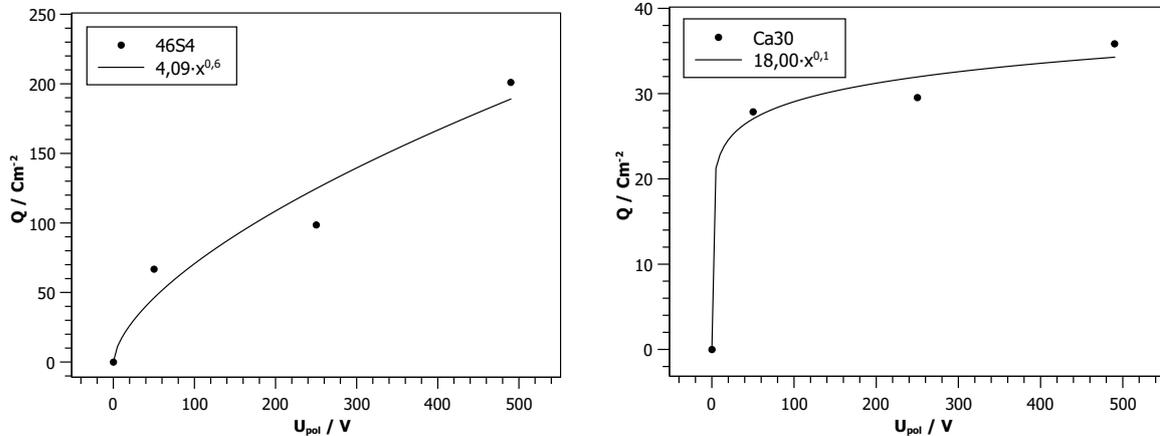


Abb. 4.8: Auftragung der gespeicherten Ladung gegen die Polarisationsspannung für 46S4 (links) und Ca30 (rechts). Der Punkt (0|0) wurde eingefügt, um den Verlauf der Kurven zu verdeutlichen.

Die gespeicherte Ladung in Abhängigkeit der Polarisationsspannung kann mit einer Potenzfunktion der Form $a \cdot x^b$ beschrieben werden.^[91] Für den Parameter b wird ein Wert von 0,1 für Ca30 erhalten, für 46S4 ergibt sich ein Wert von 0,6, der nahe an dem in der Literatur^[92] beschriebenen Wert von 0,5 liegt. Die Auswertung ist fehlerbehaftet, da die Peaks der Depolarisationsstrommessung angenähert werden mussten, dennoch kann ein guter Überblick über die durch

Polarisationsvorgänge in den Gläsern gespeicherte Ladung erhalten werden. Generell lässt sich festhalten, dass in 46S4 bis zu 6-mal mehr Ladung gespeichert werden kann, als in Ca30. Um die Lage der beiden Peaks in den TSDC-Messungen, die die Verarmungszone unter der Anode und die Anhäufung der Alkaliionen unter der Kathode repräsentieren, genauer zu bestimmen, können die zu untersuchenden Schichten unter Anode oder Kathode vor der TSDC-Messung entfernt werden. Der verbleibende Peak in den Depolarisationskurven beschreibt dann die verbliebene Schicht.^[49]

Um eine bessere Auflösung des ersten Peaks zu erreichen, wurden anschließend zeitabhängige TSDC-Messungen am 46S4 Glas durchgeführt. Hierbei wurden die Polarisationsspannung U_{pol} konstant bei 50 V gehalten, aber die Polarisationszeit t_{pol} variiert. Die gemessenen Depolarisationsstromkurven sind in Abbildung 4.9 aufgeführt.

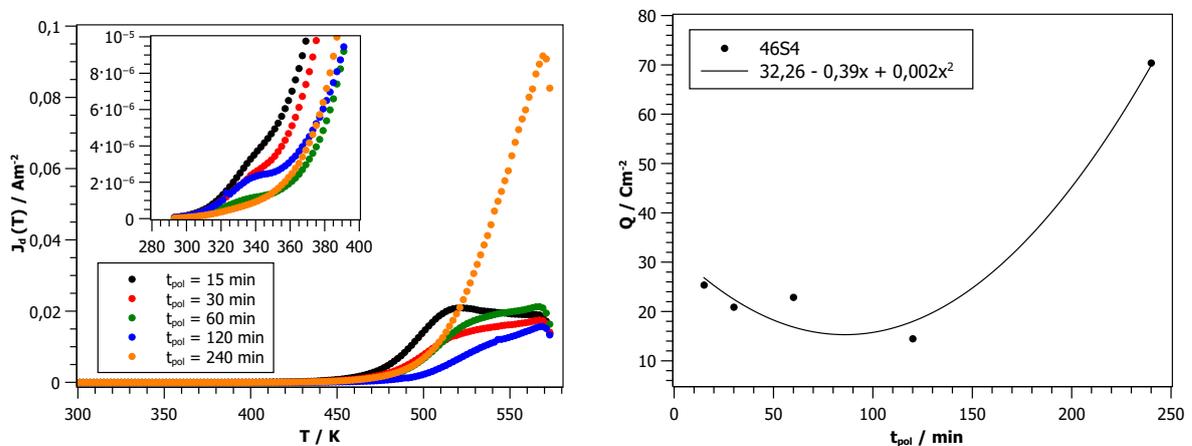


Abb. 4.9: TSDC-Messungen an 46S4 mit variabler Polarisationszeit t_{pol} (links) und gespeicherte Ladungsmenge in Abhängigkeit der Polarisationszeit (rechts).

Bei kurzen Polarisationszeiten ist nun bei 335 K ein Peak vorhanden, der bei längeren Polarisationszeiten verschwindet. Zwischen 500 K und 600 K sind bei kürzeren Polingzeiten eine leichte Differenzierung in zwei Peaks bei 520 K und 560 K zu erkennen. Je länger die Polarisationsdauer ist, desto mehr wächst der spätere Peak (Anhäufung unter der Kathode) an. Die ermittelte Ladung ist in Abhängigkeit von der Polarisationszeit ebenfalls in Abbildung 4.9 aufgetragen. Die Ladung wurde ebenfalls über alle Peaks im Gesamten ermittelt, da die Peaks nicht gut differenziert werden konnten. Der Trend der gespeicherten Ladung lässt sich mit einer quadratischen Funktion beschreiben, jedoch nicht erklären.

4.2.2 Elektrothermische Polarisierung und Impedanzspektroskopie

Bei der elektrothermischen Polarisierung von Gläsern wird bei erhöhter Temperatur T_{pol} eine Gleichspannung U_{pol} angelegt und für eine gewisse Zeitspanne t_{pol} gehalten. Anschließend wird das Glas unter weiterhin angelegter Spannung auf Raumtemperatur abgekühlt und die bis dahin vollzogene Wanderung der Ionen eingefroren. Während der elektrothermischen Polarisierung eines

Glases entsteht eine Verarmungszone des beweglichen Alkaliions unter der Anode. Um mehr über die Bildung und Beschaffenheit dieser Zone zu erfahren, kann parallel zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Polarisation ein Impedanzspektrum aufgenommen werden. In Abbildung 4.10 ist das frequenzabhängige Leitfähigkeits- und Kapazitätsspektrum eines 46S4 Bioglasses während der elektrothermischen Polarisation gezeigt.

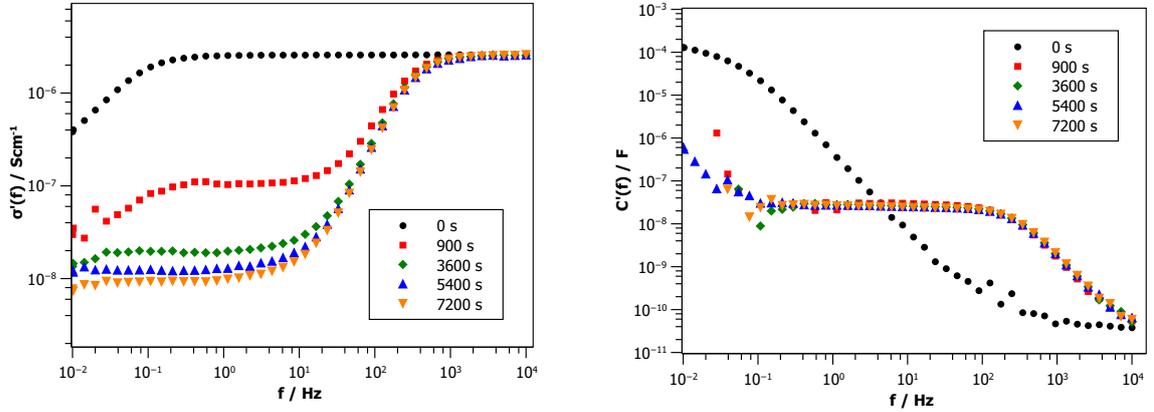


Abb. 4.10: Leitfähigkeitsspektrum (links) und Kapazitätsspektrum (rechts) von 46S4 zu verschiedenen Zeitpunkten der Polarisation ($T_{pol} = 200^\circ\text{C}$, $U_{pol} = 250\text{ V}$).

Nach $t_{pol} = 0\text{ s}$ zeigen das Leitfähigkeits- und das Kapazitätsspektrum ein Hochfrequenzplateau, welches die Leitfähigkeit bzw. Kapazität des unpolarisierten Glasvolumens darstellt. Während der Polarisation entsteht ein zweites Plateau im niederfrequenten Bereich, welches die Ausbildung der Verarmungszone unter der Anode repräsentiert. Der Widerstand der Verarmungszone steigt mit längerer Polarisationszeit, die Leitfähigkeit sinkt entsprechend, und ist auch nach 2 h Polarisationszeit noch nicht konstant. Im Gegensatz dazu erreicht die Kapazität der Verarmungszone schon nach kurzer Zeit einen konstanten Wert. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Dicke der Verarmungszone in einem kurzen Zeitintervall konstant wird, aber die Menge der mobilen Natriumionen in dieser Zone erst nach und nach abnimmt.^[50]

Aus der Kapazität und der Permittivität lässt sich über die Probendicke direkt die Dicke der Verarmungszone bestimmen:^[93]

$$\frac{C_{VZ}}{C_V} = \frac{\varepsilon_{VZ}}{\varepsilon_V} \cdot \frac{d_V}{d_{VZ}} \quad (4.1)$$

C : Kapazität, ε : Permittivität, d : Dicke, V : Volumen, VZ : Verarmungszone

Unter den Annahmen, dass der Hauptteil der Polarisationsspannung an der Grenzfläche zwischen Glas und Anode abfällt,^[50] die Permittivitäten von Volumen und Verarmungszone gleich sind, und die Dicke des Volumens etwa der Dicke L der gesamten Probe entspricht, ergibt sich folgende Formel:

$$d_{VZ} = \frac{L}{C_{VZ}/C_V} \quad (4.2)$$

Mit Hilfe dieser Formel können Dicken der Verarmungszone zwischen 200 nm und 5 µm bei verschiedenen Polarisierungsspannungen für die Gläser 46S4, Ca20 und Ca30, Ca20K und Ca20Rb ermittelt werden. Die dafür verwendeten Kapazitätsspektren sind im Anhang aufgeführt. Die erhaltenen Dicken für die Verarmungszone sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Der Wert für Ca20Rb ist in Klammern gefasst, da sich bei Beendigung des Polarisierungsexperiments noch kein konstanter Kapazitätsplateauwert eingestellt hatte; die Polarisierung war somit noch nicht vollständig beendet.

Tab. 4.3: Dicke der Verarmungszone unter der Anode für verschiedene Polarisierungsspannungen und Gläser. $t_{pol} = 90$ min, $T_{pol} = 200$ °C (46S4), 240 °C (CaXA).

Glassystem	U_{pol} / V	$d_{VZ}(\text{Impedanz}) / \text{nm}$	\bar{E} / Vm^{-1}
46S4	50	178	$2,8 \cdot 10^8$
	250	863	$2,9 \cdot 10^8$
	490	1491	$3,3 \cdot 10^8$
Ca20	50	740	$0,7 \cdot 10^8$
	250	2215	$1,1 \cdot 10^8$
	490	5506	$0,9 \cdot 10^8$
Ca30	50	281	$1,8 \cdot 10^8$
	250	2013	$1,2 \cdot 10^8$
	490	4738	$1,0 \cdot 10^8$
Ca20K	250	2727	$0,9 \cdot 10^8$
Ca20Rb	250	(10223)	($0,2 \cdot 10^8$)

Die mittlere Feldstärke in der Verarmungszone wird berechnet, indem die Polarisierungsspannung durch die Dicke der Verarmungszone geteilt wird (siehe Gl. 3.15). Auch diese Werte sind in Tab. 4.3 aufgeführt. Sie bewegen sich im Bereich um 10^8 Vm^{-1} und liegen damit nahe an der elektrischen Durchbruchfeldstärke. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich während der Polarisierung elektronische Ladungsträger bewegen können und so an der Ladungskompensation beteiligt sind. Eine mögliche Theorie für den Ladungsausgleich ist folgende: Die Bewegung der Natriumionen führt zu einem elektrischen Feld unter der Anode. Dadurch werden die Elektronen mobil und werden an der positiven Elektrode extrahiert. Infolgedessen bewegen sich immer mehr Natriumionen weg von der Anode.^[50]

Für alle weiteren vermessenen Gläser (Ca40, Ca50, Ca30K, Ca30Rb) kann kein die Verarmungszone repräsentierendes Kapazitätsplateau im Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 10^4 Hz detektiert werden. Der Ionentransport ist in diesen Gläsern sehr langsam (vgl. dazu die zugehörigen Aktivierungsenergien in Tab. 4.1) und die Ausbildung der Verarmungszone nicht beendet. Um das Kapazitätsplateau dennoch aufzulösen, hätte eine höhere Polarisierungstemperatur gewählt werden müssen. Dies birgt allerdings das Risiko, die Probeneigenschaften während der Messung zu verändern, da eventuell der Bereich des Glasübergangs (ca. 300-400 °C je nach Glas)^[82] erreicht wird.

4.2.3 ToF-SIMS-Tiefenprofilierung

4.2.3.1 Polarisation von 46S4

Um ein besseres Verständnis der Vorgänge im Glas bei der elektrothermischen Polarisation zu erhalten, werden die Glasproben nach dem Polarisieren mittels ToF-SIMS untersucht und ein Tiefenprofil erstellt. Abbildung 4.11 zeigt die Tiefenprofile eines bei 250 V polarisierten 46S4 Glases unter der Anode bzw. Kathode.

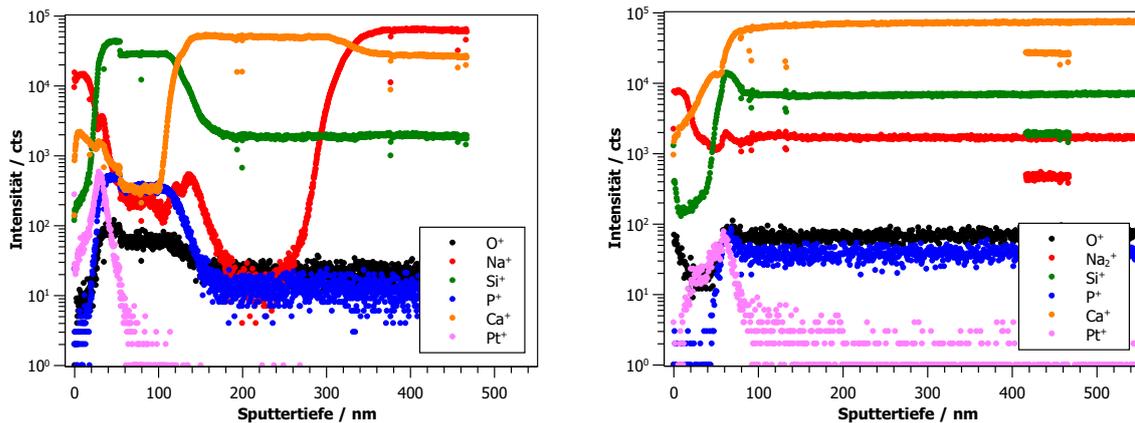


Abb. 4.11: ToF-SIMS-Tiefenprofil von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 250$ V, $T_{pol} = 200$ °C, $t_{pol} = 90$ min). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

Das linke Spektrum in Abbildung 4.11 zeigt das Tiefenprofil unter der Anode von einigen Elementen. Das Platinsignal zeigt die vorhandene aufgedampfte Platinschicht auf der Oberseite des Glases, sie ist etwa 25 nm dick. Nach der Platinschicht beginnt die Glasprobe, was am Einsetzen u.a. des Sauerstoff- und Phosphorsignals zu erkennen ist. Es folgt eine ausgeprägte Natrium-Verarmungszone bis zu einer Sputtertiefe von etwa 300 nm. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die Verarmungszone nicht durch eine homogene Elementverteilung auszeichnet, sondern in zwei Bereiche eingeteilt werden kann, die Grenze liegt bei etwa 130 nm. Die vordere Zone zeigt einen Anstieg des Sauerstoff-, Phosphor- und Siliciumsignals, und ein verringertes Calciumsignal. In der zweiten Zone sind die erstgenannten Elemente bereits auf ihr Volumensignal abgefallen, während das Calciumsignal zunächst auf einen Level oberhalb des Volumensignals ansteigt. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass es sich hierbei um eine logarithmische Auftragung der Ionensignale handelt. Die Veränderungen des Sauerstoff-, Phosphor- und Siliciumsignals sind so gering, dass sie als Matrixeffekt eingestuft werden können. Auch chemisch gesehen sind diese Elemente Teil des Glasnetzwerks und somit nicht in der Lage, sich innerhalb des Glases fortzubewegen. Bei Calcium hingegen handelt es sich um eine echte Ionenwanderung, die eine Ladungskompensation der mobilen Natriumionen darstellt. Darauf wird später in diesem Kapitel genauer eingegangen.

Das Tiefenprofil an der Kathodenseite zeigt keine Auffälligkeiten. Nach der Platinschicht an der Oberfläche der Glasprobe folgt sofort das Volumen des Glases und alle Elementensignale zeigen

eine konstante Zählrate. *Mariappan et al.* gingen in einem Modell davon aus, dass sich unter der Kathode zunächst eine Natrium-Sauerstoff-angereicherte Zone befinden würde, die von einer weiteren, gering ausgedehnten Natrium-Verarmungszone gefolgt wird.^[49] Diese Annahme konnte mit den ToF-SIMS-Tiefenprofilen nicht bestätigt werden. Allerdings zeigt sich innerhalb der aufgedampften Platinschicht ein erhöhtes Natrium- und Sauerstoffsignal. Dies weist darauf hin, dass sich die mobilen Natriumionen, die sich von der Anode weg auf die Kathode zu bewegen, in der Platinschicht anreichern und vermutlich an der Oberfläche von Luftsauerstoff oxidiert werden. Es ist weiterhin bekannt, dass es bei elektrochemischen Experimenten zu einer Reduktion des Natriums an der Kathode kommen kann und das elementare Natrium eine Na-Pt-Legierung in der Elektrode bildet.^[94] Bei der Verwendung von Gold statt Platin ergeben sich dieselben Ergebnisse. Auch hier zeigt sich eine Anreicherung des Natriums in der Goldschicht und es kann von einer elektrochemischen Formung einer Natrium-Gold-Legierung (Au_2Na) ausgegangen werden.^[95] Es gibt ebenfalls Hinweise dafür, dass sich auch mobile Lithiumionen irreversibel aus dem Volumen in die Kathode hinein bewegen.^[96] Grundsätzlich ist es für die Ergebnisse der elektrothermischen Polarisierung irrelevant, ob die aufgedampfte Metallkontaktschicht auf der Glasoberfläche aus Platin oder Gold besteht, beide liefern reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse.^[97]

Die grundsätzliche Beschaffenheit der polarisierten Glasproben stellen eine Herausforderung für die ToF-SIMS Tiefenprofilierung dar. Hierbei ist ein Glas, welches einen elektrischen Isolator darstellt, mit einer elektrisch leitenden Metallschicht bedampft. Nun ist während der Messung der elektrisch leitenden Schicht keine Ladungskompensation mit der Elektronenkanone nötig, für die Glasschicht aber schon. Bei laufender Messung kann die Elektronenkanone jedoch nicht separat zugeschaltet oder die Messparameter des Reflektors im Analysator eingestellt werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde an einer Stelle ein Teil der aufgedampften Platinschicht mit Hilfe der Sputterkanone entfernt. Anschließend wurden an dieser Stelle die geeigneten Parameter für die Ladungskompensation des Glases eingestellt und daraufhin an einer neuen Stelle an der Glasoberfläche die Tiefenprofilierung mit Ladungskompensation begonnen. Diese Methode führt zu einem Kompromiss zwischen den maximal möglichen Sekundärionenausbeuten für die leitende und nichtleitende Materialschicht. Eine durch den Sputterprozess induzierte Ionenwanderung ist sehr klein gegenüber den Effekten, die durch die Polarisierung verursacht werden und kann daher vernachlässigt werden.^[98] Allerdings muss bei der Tiefenprofilierung von dünnen Filmen eine durch den Sputterprozess bedingte Verschleppung der Natriumionen berücksichtigt werden, wie es z. B. bei SiO_2 -Filmen in der Vergangenheit beobachtet werden konnte.^[99,100]

Die elektrothermische Polarisierung und anschließende Tiefenprofilierung wurde für verschiedene Polarisierungsspannungen wiederholt. In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse der Na-Tiefenprofile unter der Anode für verschiedene Spannungen gezeigt. Die Intensität des Natriumions wurde auf die Intensität des Volumenwertes normiert.

Aus den Tiefenprofilen kann die Dicke der Na-Verarmungszone bestimmt werden. Dafür wird der Abstand der Glasoberfläche bis zum Wendepunkt der Natriumlinie bestimmt (unterbrochene

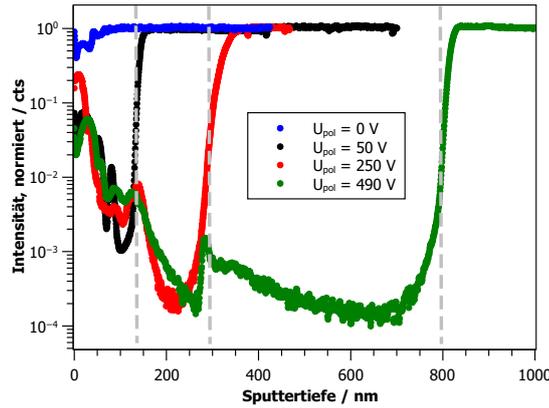


Abb. 4.12: Na-Tiefenprofil unter der Anode von 46S4 nach elektrothermischer Polarisierung mit verschiedenen Polarisierungsspannungen. Die unterbrochene Linie markiert den Wendepunkt, welcher den Übergang von der Verarmungszone zum Volumen darstellt.^[93]

Linie in Abb. 4.12). Der Wendepunkt stellt den Übergang von Verarmungszone zum Volumen dar. Anschließend wird die Dicke der aufgedampften Platinschicht abgezogen. Die erhaltenen Dicken sind ebenso wie die Feldstärken in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Dicke der Verarmungszone steigt mit steigender Polarisierungsspannung, die Feldstärke befindet sich wie bei den Impedanzmessungen im Bereich um 10^8 Vm^{-1} .

Tab. 4.4: Dicke der Verarmungszone unter der Anode von 46S4 bei verschiedenen Polarisierungsspannungen.

U_{pol} / V	$d_{VZ}(\text{ToF-SIMS}) / \text{nm}$	E / Vm^{-1}
50	120	$4,2 \cdot 10^8$
250	276	$9,1 \cdot 10^8$
490	780	$6,3 \cdot 10^8$

Das erhöhte Calciumsignal innerhalb der Natriumverarmungszone (Abb. 4.11) weist darauf hin, dass die Calciumionen aufgrund der hohen Feldstärke durchaus mobil sind^[10] und dabei einen Ladungsausgleich für die verdrängten Natriumionen schaffen. Dabei handelt es sich nicht um einen Matrixeffekt, der durch die ToF-SIMS-Methode hervorgerufen wird, denn dieser Effekt konnte bereits von anderen Forschungsgruppen mit Analysemethoden, welche keinen Matrixeffekt zeigen, beobachtet werden.^[101,102] Es wird angenommen, dass dabei formal ein zweifach positiv geladenes Ca^{2+} -Ion zwei einfach geladene Na^+ -Ionen ersetzt. Die Auftragung der Raumladungsdichte ρ_i gegen den Abstand von der Anode x in Abbildung 4.13 zeigt dieses Verhalten. Dabei wurde das Tiefenprofil wie folgt in die Raumladungsdichte umgerechnet: Der Volumenwert des Ionensignals wurde gleich der bekannten Ionendichte n_i des jeweiligen Kations gesetzt und daraus die Raumladungsdichte nach Gleichung 4.3 und 4.4 bestimmt und, wie bereits erwähnt, in Abbildung 4.13 aufgetragen:

$$\rho_{Na^+} = n_{Na^+} \cdot e \quad (4.3)$$

$$\rho_{Ca^{2+}} = n_{Ca^{2+}} \cdot 2 \cdot e \quad (4.4)$$

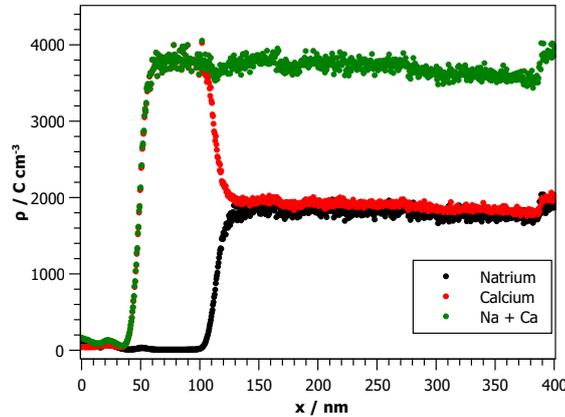


Abb. 4.13: Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 50 V polarisierten 46S4.

Der Verlauf der Summe der Raumladungsdichten von Natrium und Calcium zeigt, dass in einem Bereich von etwa 50 bis 110 nm tief unter der Anode die verdrängten Natriumionen durch Calciumionen ersetzt wurden. Diese sogenannte "neutrale Zone" wird angeführt von einem Bereich von 0 bis 50 nm unter der Anode, aus dem sowohl Natrium- als auch Calciumionen herausgewandert sind. Für das Tiefenprofil der 50 V-Polarisation macht die neutrale Zone etwa die Hälfte der gesamten Natrium-Verarmungszone aus. Die Auftragung der Raumladungsdichten unter der Anode für die Polarisation bei 250 V und 490 V (Abb. 4.14) zeigen jedoch, dass bei höheren Polarisationsspannungen die neutrale Zone immer breiter im Vergleich zur Calciumverarmungszone wird.

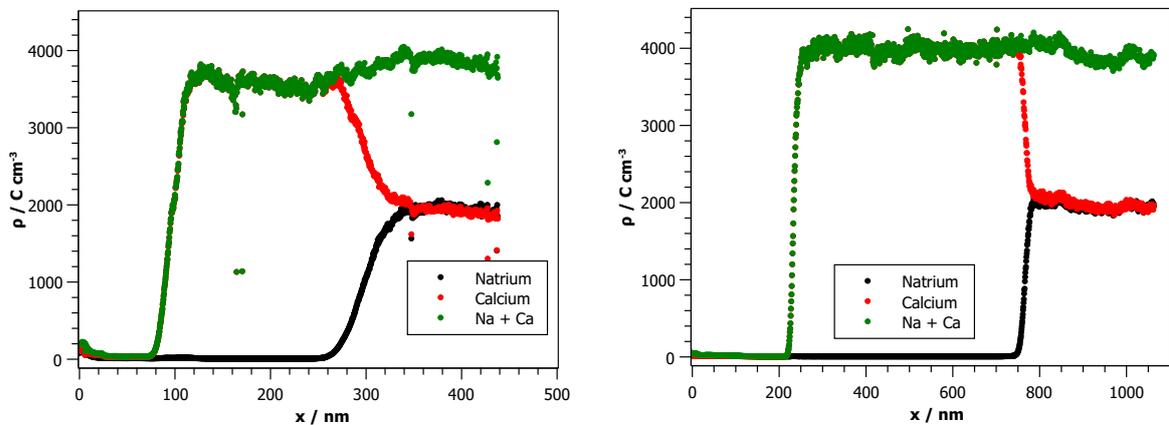


Abb. 4.14: Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 250 V (links) und 490 V (rechts) polarisierten 46S4.

M. Balabajew konnte in seiner Masterarbeit^[97] mit Hilfe impedanzspektroskopischer und TSPC-Messungen an 46S4 zwischen zwei unterschiedlich schnellen Prozessen während der Polarisierung unterscheiden. Der erste, schnelle Prozess läuft in den ersten 40 s der Polarisierung ab: Natriumionen werden aus der ersten Zone direkt unter der Anode in das Glasvolumen in Richtung Kathode transportiert. In einem zweiten, langsameren Prozess ($t_{\text{langsam}} = 1000 \text{ s}$) beginnen die Calciumionen sich aus der ersten Zone in die zweite Zone zu bewegen. Dort werden dann pro Ca^{2+} -Ion zwei Na^+ -Ionen verdrängt und bewegen sich weiter in das Volumen hinein. Die zweite Zone bleibt somit neutral.

Aus der Dicke der neutralen Zone kann anschließend die Beweglichkeit des Calciumions abgeschätzt und mit der des Natriumions verglichen werden. Für die Beweglichkeit des Calciumions gilt:

$$\mu_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{v_{\text{Ca}^{2+}}}{\bar{E}} \approx \frac{d^2}{t_{\text{langsam}} \cdot U_{\text{pol}}} \quad (4.5)$$

μ : Beweglichkeit, v : Geschwindigkeit, d : Dicke der Ca^{2+} -Anreicherungszone (neutrale Zone)

Daraus ergibt sich eine Beweglichkeit von $7,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2(\text{Vs})^{-1}$ für die Calciumionen bei einer Polarisierungsspannung von 50 V. Die Beweglichkeit von Natrium kann mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\mu_{\text{Na}^+} = \frac{\sigma_{\text{dc}}(t_{\text{pol}})}{N_{v,\text{Na}^+} \cdot e} \quad (4.6)$$

N_{v,Na^+} : Ionendichte, e : Elementarladung

Die Natriumionen haben eine Beweglichkeit von $3,56 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2(\text{Vs})^{-1}$ bei einer Polarisierungstemperatur von 200 °C. Na^+ ist damit um etwa sechs Größenordnungen beweglicher als Ca^{2+} .

Die gespeicherte Nettoladung im polarisierten Glas entspricht dabei der Flächenladung Q_A (mit $Q_{A,\text{Na}^+\text{Ca}^{2+}} = \rho_{\text{Na}^+\text{Ca}^{2+}} \cdot d$) der Auftragung der Raumladungsdichte in Abb. 4.13 und 4.14. Die Flächenladung kann berechnet werden und wird in Tabelle 4.5 mit den Depolarisationsladungen aus den TSDC-Messungen verglichen (s. Kap. 4.2.1).

Tab. 4.5: Gespeicherte Ladung Q in 46S4 aus TSDC-Messungen bzw. aus ToF-SIMS Tiefenprofilierungen.

$U_{\text{pol}} / \text{V}$	TSDC	ToF-SIMS
	$Q / \text{C m}^{-2}$	$Q / \text{C m}^{-2}$
50	66,81	181,36
250	98,63	347,81
490	201,11	906,59

Es ist ersichtlich, dass bei einer Depolarisierung des Glases nur etwa 20 bis 30 % der gespeicherten Ladung wieder abgegeben wird, und so mittels TSDC-Messung zu bestimmen ist. Die restliche

Ladung geht verloren, vermutlich da sich die Natriumionen an der Kathode nicht anreichern und anschließend wieder reversibel zurück in Anodenrichtung bewegen können, sondern an der Kathode in die aufgedampfte Platinschicht und die Elektrode eindringen und z.T. oxidiert werden. Somit können sie nicht mehr bei einer Depolarisation erfasst werden.

Ein mögliches Modell, um die Ausbildung der beiden Zonen unter der Anode zu erklären, könnte wie in Abbildung 4.15 dargestellt aussehen.

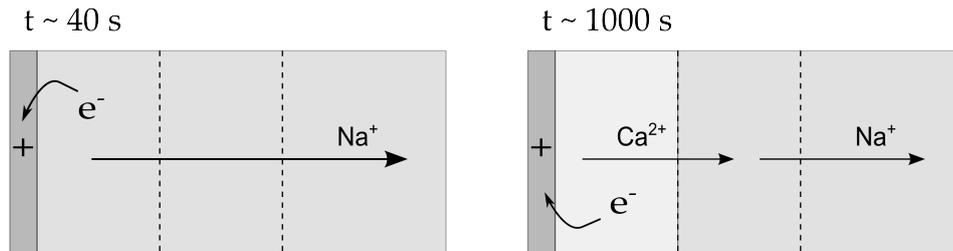


Abb. 4.15: Modellbetrachtung der Ausbildung der Verarmungszonen unter der Anode.

Der erste, schnelle Prozess läuft in den ersten 40 s der Polarisierung ab: Natriumionen werden aus der ersten Zone direkt unter der Anode in das Glasvolumen in Richtung Kathode transportiert. Dabei bildet sich eine Doppelschicht aus und das elektrische Feld in der Doppelschicht erreicht die Durchbruchfeldstärke. Dadurch werden Elektronen mobil und fließen über die Anode ab. Nun können weitere Na^+ -Ionen aus der ersten Schicht unter der Anode herauswandern, bis diese schließlich komplett an Na^+ -Ionen verarmt ist. Die Doppelschicht befindet sich nun zwischen der ersten Schicht und dem Volumen und ist verantwortlich für das hohe elektrische Feld in der ersten Schicht. Die beinahe gesamte Polarisationsspannung fällt an dieser Schicht ab. In einem zweiten, langsameren Prozess beginnen die Calciumionen sich aus der ersten Zone in die zweite Zone zu bewegen. Dort werden dann pro Ca^{2+} -Ion zwei Na^+ -Ionen verdrängt und bewegen sich weiter in das Volumen hinein. Die zweite Zone bleibt somit neutral. Als elektronischer Ladungsausgleich fließen Elektronen aus der ersten Zone an der Anode ab. Demnach müssten aber beide Zonen gleich dick sein, was in den Tiefenprofilen mit Polarisationsspannungen von 250 V und 490 V nicht beobachtet werden konnte. Das Tiefenprofil bei einer Polarisationsspannung von 50 V zeigt keine Abweichung, hier sind beide Zonen etwa gleich dick. Um diese Frage zu klären und das gezeigte Modell entgeltlich zu bestätigen, müssen noch weitere Untersuchungen stattfinden. Ein Nachschub an Calciumionen aus dem Volumen wäre eine Erklärung ist aber unwahrscheinlich, da ihnen die Triebkraft für eine solche Bewegung Richtung Anode fehlt. Eine weitere Möglichkeit wäre eine drastische Veränderung der Erosionsrate während des Sputterprozesses in der Tiefenprofilierung, sodass die als linear angenommene Tiefenkalibrierung nicht mehr gilt. Die Skalierung der x-Achse wäre damit ungenau. Allerdings wäre eine so drastische Änderung der Erosionsrate sehr ungewöhnlich. Eine weitere Erklärung wäre eine Abweichung der Glaszusammensetzung. Noch

unbekannte Verdampfungsprozesse bei der Glasherstellung können eventuell zu einem Verdampfen des Alkaliions führen, und damit würden Calcium- und Natriumionen nicht mehr im gleichen Molverhältnis im Glas vorliegen.

Nach diesen Erkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Polarisierung des 46S4 Glases um eine feldinduzierte chemische Energiespeicherung handelt. Bei chemischer Energiespeichern, wie z.B. Batterien oder Akkumulatoren, wird elektrische Energie mit Hilfe chemischer Stoffe oder chemischer Reaktionen speichern. Im Gegensatz dazu speichern elektrostatische Energiespeicher, wie Kondensatoren oder Superkondensatoren, die Energie elektrisch durch Ausbildung von geladenen Doppelschichten (Ladungstrennung).

4.2.3.2 Polarisierung von CaX

Auch die bioresorbierbaren Gläser Ca20, Ca30, Ca40, Ca50, sowie Ca20K und Ca20Rb, Ca30K und Ca30Rb wurden nach elektrothermischer Polarisierung mittels ToF-SIMS-Tiefenprofilierung untersucht. Die experimentellen Bedingungen für die Polarisierung waren bei allen Glasproben gleich: $T_{pol} = 240 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$, nur die Polarisierungsspannung wurde von 50 V bis 490 V variiert. Abbildung 4.16 zeigt die Tiefenprofile eines bei 250 V polarisierten Ca30 Glases unter der Anode bzw. Kathode.

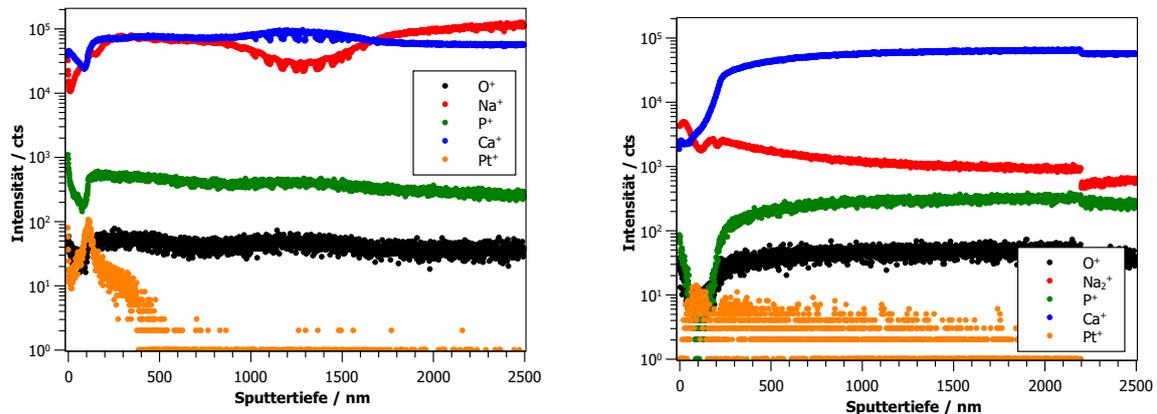


Abb. 4.16: ToF-SIMS-Tiefenprofil von Ca30 nach elektrothermischer Polarisierung ($U_{pol} = 250 \text{ V}$, $T_{pol} = 240 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

Das Tiefenprofil unter der Anode des polarisierten Ca30 Glases zeigt ebenfalls die an mobilem Natrium verarmte Zone. Allerdings unterscheidet sich die Form des Natrium-Tiefenprofils stark von dem des 46S4 Glases. Im Falle von 46S4 war eine scharfe Grenze zwischen Verarmungszone und Volumen zu beobachten, während bei Ca30 eher ein allmählicher Übergang stattfindet. Diese Beobachtung entspricht den Ergebnissen der TSDC-Messungen, wonach in 46S4 bis zu 6-mal mehr Ladung in Form von mobilen Natriumionen gespeichert werden kann. Die Intensität des Natriumsignals liegt im Fall des Ca30 direkt an der Glasoberfläche nur knapp unter der Volumenintensität, es folgt ein Abfall der Natriumionenintensität bei etwa 1000 nm bevor das Signal die Volumenintensität erreicht. Für die Bestimmung der Dicke der Verarmungszone wurde

analog zur Bestimmung bei 46S4 der Wendepunkt des Übergangs von Verarmungszone zum Volumen verwendet und anschließend die Dicke der Platinschicht subtrahiert. Die Intensität des Calciumsignals steigt in der Natriumverarmungszone, vermutlich findet hier ein Ladungsausgleich durch Calciumionen statt.

Unter der Kathode zeigt sich ein ähnlicher Elementverlauf wie bereits bei 46S4. Natrium reichert sich an der Oberseite der Platinschicht an und bildet vermutlich eine Legierung mit dem Edelmetall. Allerdings zeigt sich bei Ca30 schon an der Glasoberfläche ein Anstieg der Natriumionenkonzentration.

Die elektrothermische Polarisierung und anschließende Tiefenprofilierung wurde für verschiedene Polarisierungsspannungen wiederholt. In Abbildung 4.17 sind die Ergebnisse der Na-Tiefenprofile unter der Anode für verschiedene Spannungen gezeigt. Die Intensität des Natriumions wurde auf die Intensität des Volumenwertes normiert. Die ToF-SIMS-Tiefenprofile der anderen CaX-Gläser sind im Anhang aufgeführt.

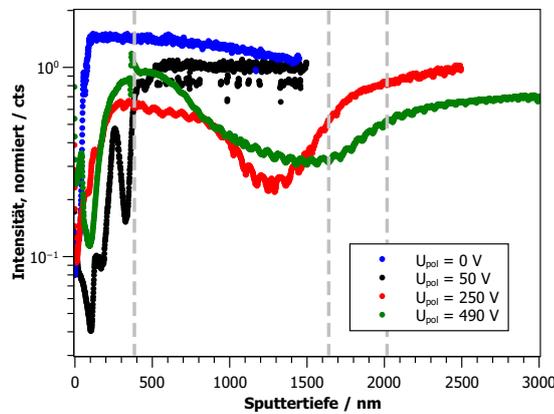


Abb. 4.17: Na-Tiefenprofil unter der Anode von Ca30 nach elektrothermischer Polarisierung mit verschiedenen Polarisierungsspannungen. Die unterbrochene Linie markiert den Wendepunkt, welcher den Übergang von der Verarmungszone zum Volumen darstellt.^[93]

Es zeigt sich wie bereits bei 46S4 und den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie, dass sich mit steigender Polarisierungsspannung die Dicke der Verarmungszone vergrößert. Die Form des Na-Tiefenprofils bleibt dabei generell gleich, nur die Breite des Dips direkt vor dem Erreichen des Volumens vergrößert sich steigender Spannung. Für Gläser mit niedrigerem Calciumgehalt ist die Verarmungszone dünner und der Natriumverlust in dieser weniger stark ausgeprägt. Für Ca20K und Ca20Rb konnten mittels ToF-SIMS keine Verarmungszonen bestimmt werden, der Grund hierfür ist nicht bekannt. Bemerkenswert ist allerdings, dass mit Hilfe von ToF-SIMS die Verarmungszonen unter der Anode auch bei Ca40, Ca50, Ca30K und Ca30Rb untersucht werden konnten, während die Impedanzspektren dieser Gläser keine Informationen über diese Schicht lieferten.

Die erhaltenen Dicken für die Verarmungszone und die jeweiligen Feldstärken sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.6: Dicke der Verarmungszone unter der Anode für verschiedene Polarisierungsspannungen.
 $t_{pol} = 90 \text{ min}$, $T_{pol} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$

Glassystem	U_{pol} / V	$d_{VZ}(\text{ToF-SIMS}) / \text{nm}$	\bar{E} / Vm^{-1}
Ca20	50	300	$1,7 \cdot 10^8$
	250	1230	$2,0 \cdot 10^8$
	490	2330	$2,1 \cdot 10^8$
Ca30	50	250	$2,0 \cdot 10^8$
	250	1000	$2,5 \cdot 10^8$
	490	1900	$2,6 \cdot 10^8$
Ca40	50	175	$2,9 \cdot 10^8$
	250	430	$5,8 \cdot 10^8$
	490	850	$5,8 \cdot 10^8$
Ca50	50	90	$5,6 \cdot 10^8$
	250	130	$1,9 \cdot 10^9$
	490	170	$2,9 \cdot 10^9$
Ca30K	250	557	$4,5 \cdot 10^8$
Ca30Rb	250	263	$9,5 \cdot 10^8$

In Abbildung 4.18 ist die mittels ToF-SIMS bestimmte Dicke der Verarmungszone unter der Anode in Abhängigkeit der angelegten Polarisierungsspannung für die CaX-Glasserie gezeigt. Zur Vervollständigung ist zusätzlich 46S4 abgebildet.

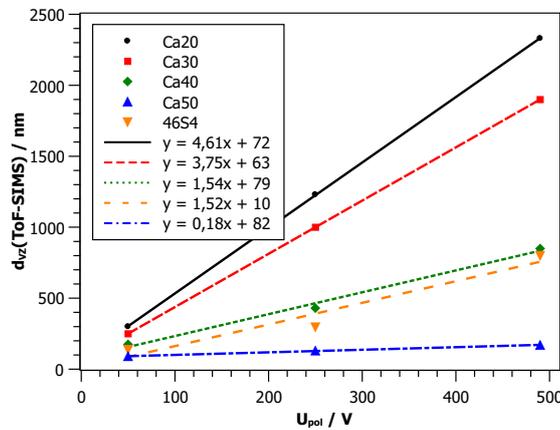


Abb. 4.18: Spannungsabhängigkeit der Na-Verarmungszone unter der Anode für verschiedene Gläser. [93]

Wie bereits in früheren Studien [49,50] für andere Gläser gezeigt werden konnte, steigt die Dicke der Verarmungszone unter der Anode linear mit der Polarisierungsspannung. Es kann bei der systematischen Untersuchung der CaX-Reihe festgestellt werden, dass bei höherem Calciumgehalt des Glases, und damit niedrigerem Natriumgehalt, die Verarmungszonen dünner sind (Abb. 4.19).

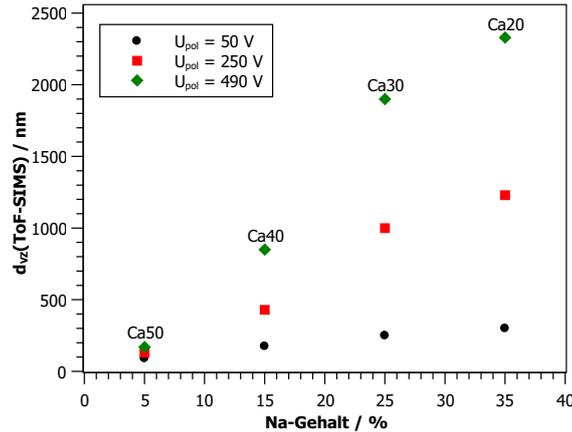


Abb. 4.19: Abhängigkeit der Dicke der Verarmungszone vom Natriumgehalt für die CaX-Reihe. $T_{pol} = 240 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$

Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, wonach die Gläser mit hohem Na-Gehalt und somit auch höherer Leitfähigkeit und niedrigerer Aktivierungsenergie eine dickere Verarmungszone ausbilden. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass bei Ca40 und Ca50 die impedanzspektroskopischen Messungen keine Aussage über die Vollendung der Polarisation zulassen. Es könnten Polarisationsexperimente bei gleicher Leitfähigkeit statt gleicher Temperatur durchgeführt werden, um genauere Ergebnisse zu erhalten.

Dies muss auch beachtet werden beim Vergleich der Verarmungszonendicke innerhalb der Ca30A-Reihe. Es zeigt sich, dass sich mit größer werdendem Alkaliion und bei gleichbleibender Polarisationsspannung die Dicke der Verarmungszone unter der Anode nahezu linear verringert (Abb. 4.20).

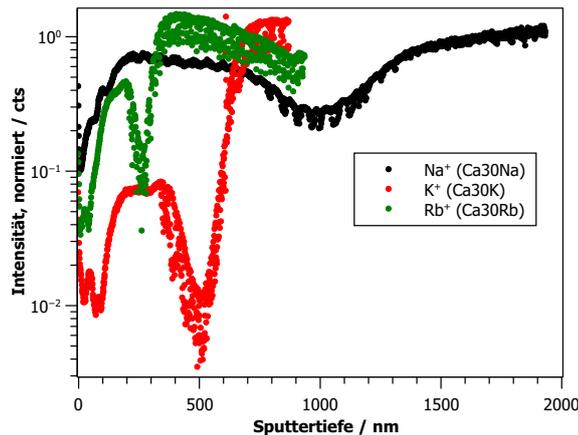


Abb. 4.20: Tiefenprofil unter der Anode nach Polarisation ($U_{pol} = 250 \text{ V}$, $T_{pol} = 240 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$) innerhalb der Ca30A-Reihe.

Auch hier liefern die Impedanzspektren leider keine Informationen über den Polarisationsvorgang. Um genauere Aussagen über das Polarisationsverhalten in Abhängigkeit des mobilen Alkaliions

zu erhalten, müssten noch weitere Untersuchungen angestellt werden, u.a. die Polarisierung bei konstanter Leitfähigkeit (siehe oben). Interessanterweise konnten nur für die Ca20A-Reihe Plateaus für die Verarmungszone in den Impedanzspektren gefunden werden (Kap. 4.2.2), die ToF-SIMS Untersuchung für diese Gläser lieferte allerdings kein Ergebnis. Somit kann abschließend kein Trend für den Einfluss des Alkaliions in Kombination mit einer Variation der Zusammensetzung formuliert werden.

Auch für die Tiefenprofile der CaX-Gläser kann eine Auftragung der Raumladungsdichte gegen die Eindringtiefe durchgeführt werden. Die Vorgehensweise ist dabei analog zu den Auftragungen bei 46S4. In Abbildung 4.21 ist der Verlauf der Raumladungsdichte für Natrium und Calcium bei Ca20 und Ca30 nach elektrothermischer Polarisierung bei 50 V gezeigt. Alle weiteren Auftragungen für Ca20 und Ca30 finden sich im Anhang.

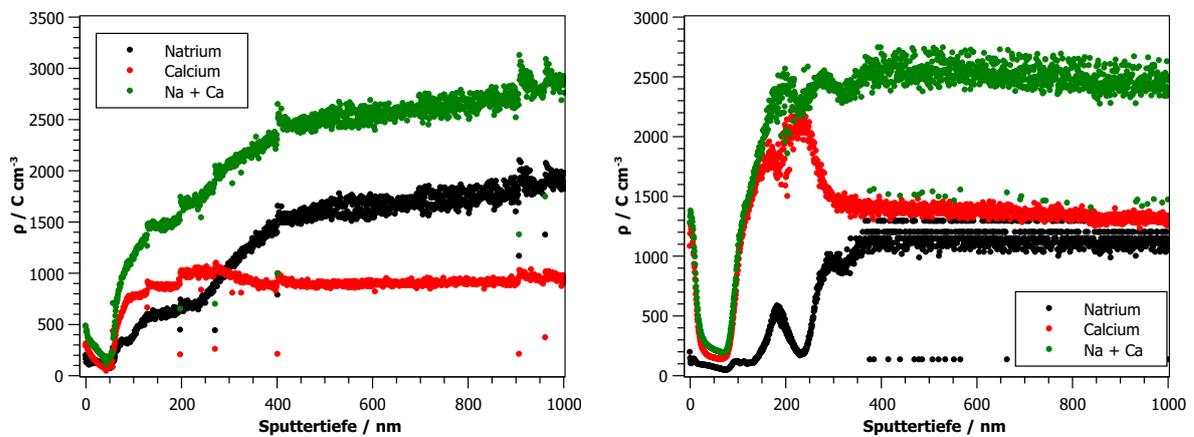


Abb. 4.21: Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 50 V polarisierten Ca20 (links) bzw. Ca30 (rechts).

Für Ca30 zeigt sich ein zu 46S4 vergleichbarer Verlauf der Raumladungsdichte. Im Bereich der Natriumverarmung ist die Raumladungsdichte des Calciums um etwa das Doppelte erhöht, sodass von einem Ladungsausgleich von jeweils zwei Natriumionen durch ein Calciumion ausgegangen werden kann. Vor dieser neutralen Zone, direkt unter der Glasoberfläche, zeigt sich wie bereits bei 46S4 eine Verarmungszone an Calcium und Natrium, die durch Elektronenbewegungen ausgeglichen wird.

Diese Beobachtung in Bezug auf die Calciumionen ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei 46S4. Dies wird für die Auftragung der Raumladungsdichte für Ca20 deutlich, hier ist ein Ausgleich durch Calciumionen nur andeutungsweise zu erkennen. Ein Grund hierfür ist die ohnehin schon weniger stark ausgeprägte Natriumverarmungszone der CaX-Gläser in den Tiefenprofilen und die entsprechend wenig aussagekräftigen Calciumprofile. Besonders deutlich wird dies bei den Raumladungsdichteprofilen der Polarisierungsspannungen 250 V und 490 V (s. Anhang). Hier lässt die Betrachtung der Raumladungsdichte kaum eine Aussage über die Ladungskompensation zu, denn hier zeigen sich scheinbar Überkompensationen durch Calciumionen in der Natriumverarmungszone oder an der Probenoberfläche, die so physikalisch nicht sinnvoll sind.

4.2.4 Vergleich der Methoden Impedanzspektroskopie und ToF-SIMS

Für die Gläser 46S4, Ca20 und Ca30 können die Ergebnisse für die Dicke der Verarmungszone unter der Anode, die einmal aus den ToF-SIMS-Tiefenprofilen und einmal aus der Impedanzspektroskopie über Gleichung 4.2 erhalten werden, verglichen werden (Abb. 4.22).

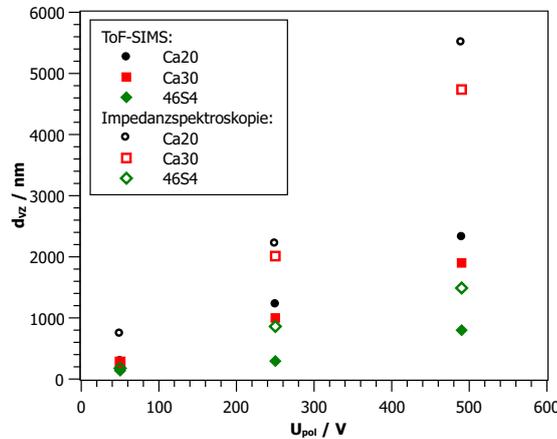


Abb. 4.22: Vergleich der Dicke der Verarmungszone, die mit zwei verschiedenen Methoden (ToF-SIMS und Impedanzspektroskopie) ermittelt wurde.^[93]

Wie Abbildung 4.22 zu entnehmen ist, werden aus den Tiefenprofilen stets Werte für die Verarmungszonendicke erhalten, die um den Faktor 2-3 kleiner sind als die Werte aus der Impedanzspektroskopie. Diese Diskrepanz ist auf die verwendeten Vereinfachungen für Gleichung 4.2 zurückzuführen. Demnach ist die Annahme, dass die Permittivität von Verarmungszone und Volumen gleich groß ist, nicht zutreffend. Demnach wird auf folgende Gleichung zurückgegriffen:

$$\frac{C_{VZ}}{C_{Volumen}} = \frac{\varepsilon_{VZ}}{\varepsilon_{Volumen}} \cdot \frac{d_{Volumen}}{d_{VZ}} \quad (4.7)$$

Aus den impedanzspektroskopischen Messungen können für die relative Volumenpermittivität Werte von $\varepsilon_{Volumen} = 8,8$ für Ca20 und Ca30, und $\varepsilon_{Volumen} = 11,2$ für 46S4 ermittelt werden. Um eine quantitative Übereinstimmung von ToF-SIMS und Impedanzspektroskopie bezüglich der Dicke der Verarmungszone zu erhalten, müssen für die relative Permittivität der Verarmungszone die Werte $\varepsilon_{VZ} = 4,0$ für Ca20 und Ca30, und $\varepsilon_{VZ} = 3,2$ für 46S4 gelten. Die Erniedrigung der Permittivität in der Verarmungszone ist plausibel, da bei Festkörperionenleitern die Schwingungspolarisation der mobilen Ionen einen signifikanten Beitrag zur Permittivität leistet.^[10]

4.3 Studien zur Bioaktivität

4.3.1 Löslichkeitsexperimente an Ca30

Bei Ca30 handelt es sich um ein bioresorbierbares Glas; das bedeutet, dass es sich im Kontakt mit Körperflüssigkeiten oder SBF nach und nach auflöst und dabei von regenerierten Gewebe ersetzt wird. Im Folgenden soll dieser Auflöseprozess für das Ca30 Glas näher untersucht werden. Besonders wird dabei auf die Fragestellung eingegangen, inwiefern die elektrothermische Polarisation des Glases Auswirkungen auf die Lösungseigenschaften hat.

Hierfür wurden die Ca30-Proben zunächst für 90 min bei 240 °C polarisiert. Die Polarisationsspannungen betragen dafür 50 V, 250 V und 490 V. Die polarisierte Probe wurde anschließend halbiert und jeweils einmal die Anodenseite und Kathodenseite auf einen Teflonträger aufgeklebt. Dadurch wird jeweils nur eine Seite der SBF-Lösung ausgesetzt, und das Verhalten von Anoden- und Kathodenseite kann separat untersucht werden. Dann wurde die Probe in SBF-Lösung bei $\text{pH} = 7,4$ eingelegt und bei 36,5 °C für mehrere Wochen gelagert. Im Abstand von einigen Tagen wurde die Probe herausgenommen, vorsichtig getrocknet und gewogen. Der Massenverlust pro Flächeneinheit ist in Abbildung 4.23 gegen die Zeit aufgetragen.

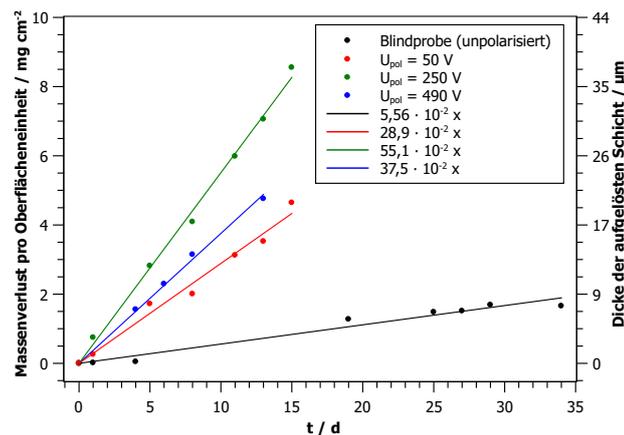


Abb. 4.23: Massenverlust pro Flächeneinheit eines bei verschiedenen Polarisationsspannungen polarisiertes Ca30 Glases nach Einlegen in SBF. Gezeigt ist jeweils die Summe aus Anoden- und Kathodenseite.

Die Degradation des Ca30 Glases verläuft proportional zur Zeit. Nach der Polarisation zeigt das Glas eine deutlich schnellere Auflösung als die Blindprobe, die keine vorhergehende Behandlung erhalten hatte. Obwohl für die polarisierten Gläser ein deutlich größerer Massenverlust pro Zeit festgestellt werden kann, so kann doch kein Trend für die unterschiedlichen Polarisationsspannungen ausgemacht werden. An der rechten Achse in Abbildung 4.23 ist die Dicke der aufgelösten Schicht aufgetragen, sie wurde aus dem Massenverlust berechnet ($\rho_{Ca30} = 2,29 \text{ g cm}^{-3}$). Die Dicke der Verarmungszone unter der Anode beträgt bei Ca30 je nach Polarisationsspannung zwischen 0,25 und 1,9 μm . Der Bereich der Verarmungszone ist bereits nach wenigen Stunden aufgelöst, eine genauere Aussage lässt sich aus der graphischen Auftragung nicht ziehen. Bemerkenswert ist

jedoch, dass die Auflösungsgeschwindigkeit bei den polarisierten Glasproben weiterhin erhöht ist, obwohl die Verarmungszone bereits verschwunden ist.

Generell ist die Auflösung der Gläser in SBF langsamer als in entionisiertem Wasser, was auf das Vorhandensein von Ionen des gleichen Elements sowohl in der Lösung als auch im Glas zurückzuführen ist. Die Auflösungsrate der Calciumphosphatgläser fällt mit steigendem CaO-Anteil, CaO-freie Gläser zeigen eine sehr schnelle Auflösung.^[103] Alternativ kann die Massenverlustrate der Gläser auch mittels Ionenchromatographie bestimmt werden, indem der Ionengehalt in der SBF-Lösung in verschiedenen Zeitabständen gemessen wird.^[104]

In Abbildung 4.24 ist der Massenverlust eines bei 250 V polarisierten Ca30 Glases gezeigt, wobei einmal nur die Anodenseite, ein anderes Mal nur die Kathodenseite der SBF-Lösung ausgesetzt waren.

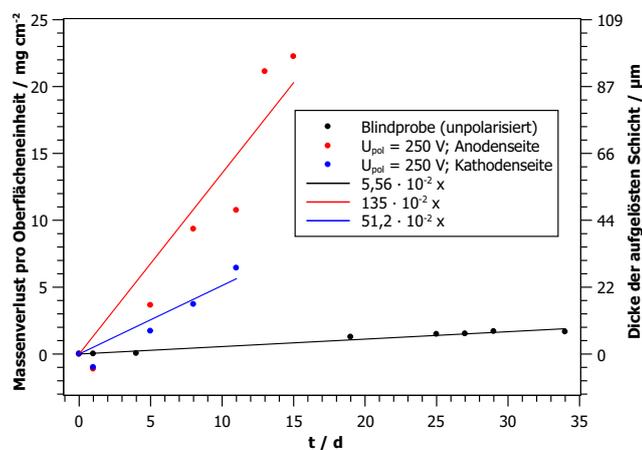


Abb. 4.24: Massenverlust pro Flächeneinheit eines bei 250 V polarisierten Ca30 Glases eingelegt in SBF. Vergleich zwischen Anoden- und Kathodenseite.

Die Auflösungsrate ist an der Anodenseite wesentlich schneller als an der Kathodenseite des Glases. Die durch Polarisation entstandene Verarmungszone an der Anodenseite hat eine geringere Ionenkonzentration als das ursprüngliche Glas, dadurch ist vermutlich die Auflösung hier weniger gehemmt, da die Natriumionen (siehe Kapitel 4.3.2) aus der SBF-Lösung frei in das Glas eindringen können und so der Auflösungsprozess in Gang gesetzt wird. Es kann festgehalten werden, dass Ca30 nach Polarisation einen größeren Massenverlust pro Zeit wiederfährt als ohne Polarisation. Polarisierte Oberflächen von Biomaterialien sind ebenfalls hydrophiler und zeigen eine bessere Benetzbarkeit, was durch Kontaktwinkelmessungen gezeigt werden kann.^[11] Ein signifikanter Unterschied zwischen dem Verhalten von Anoden- und Kathodenseite konnte allerdings bisher nicht gezeigt werden.

4.3.2 Bioaktivitätsexperimente an 46S4

Für die genauere Untersuchung des Einflusses der elektrothermischen Polarisation auf die Bioaktivität, wurden anschließend Bioaktivitätsstudien am Bioglas 46S4 durchgeführt. Das Glas wurde

zunächst polarisiert ($t_{pol} = 90$ min, $T_{pol} = 200$ °C), dafür wurden Polarisationsspannungen von 50 V und 250 V verwendet. Die polarisierten Proben wurden daraufhin für mehrere Stunden (3 h, 7 h, 10 h, 24 h, 72 h) bei 36,5 °C in SBF eingelegt. Danach wurden die Anoden- und Kathodenseite, sowie eine unpolarisierte Blindprobe, unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Für die REM-Aufnahmen wurden die Proben zunächst mit einer dünnen Schicht Graphit bedampft, um die Oberfläche leitfähig zu machen. Die REM-Aufnahmen wurden von Michael *Hellwig* (Philipps-Universität Marburg) und von Dr. Klaus *Peppler* (Justus-Liebig-Universität Gießen) durchgeführt und sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

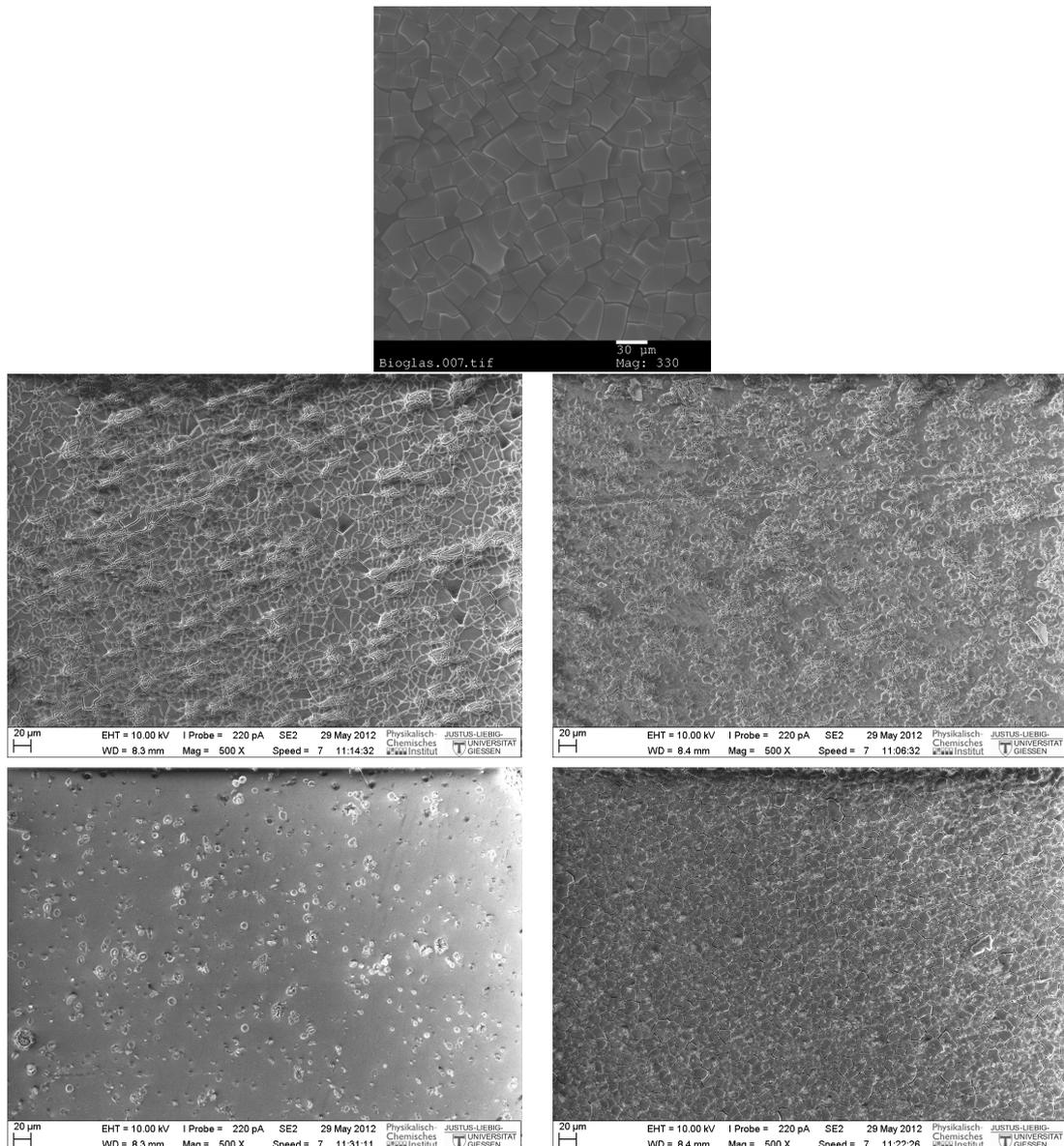


Abb. 4.25: REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 3 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

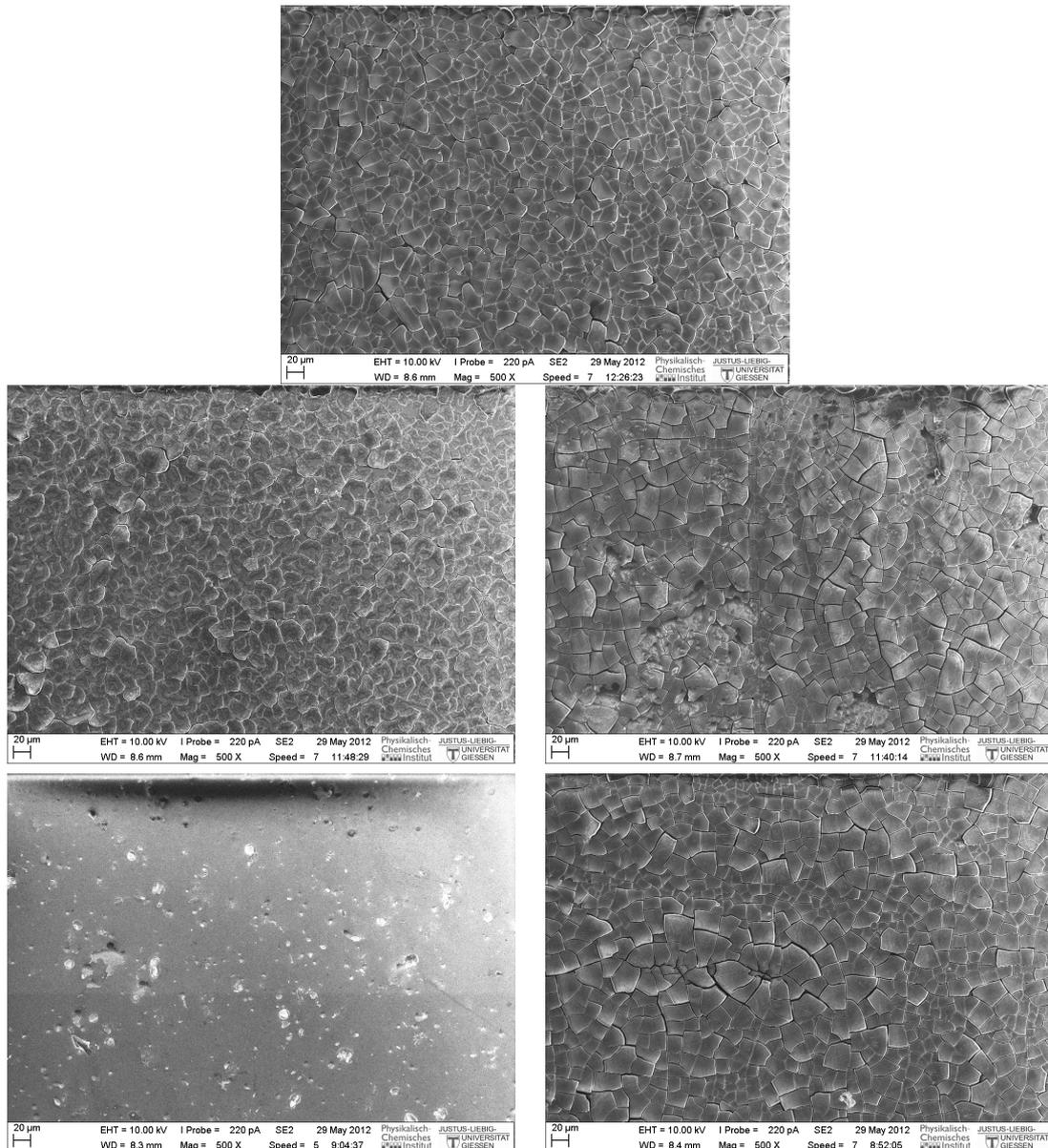


Abb. 4.26: REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 7 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

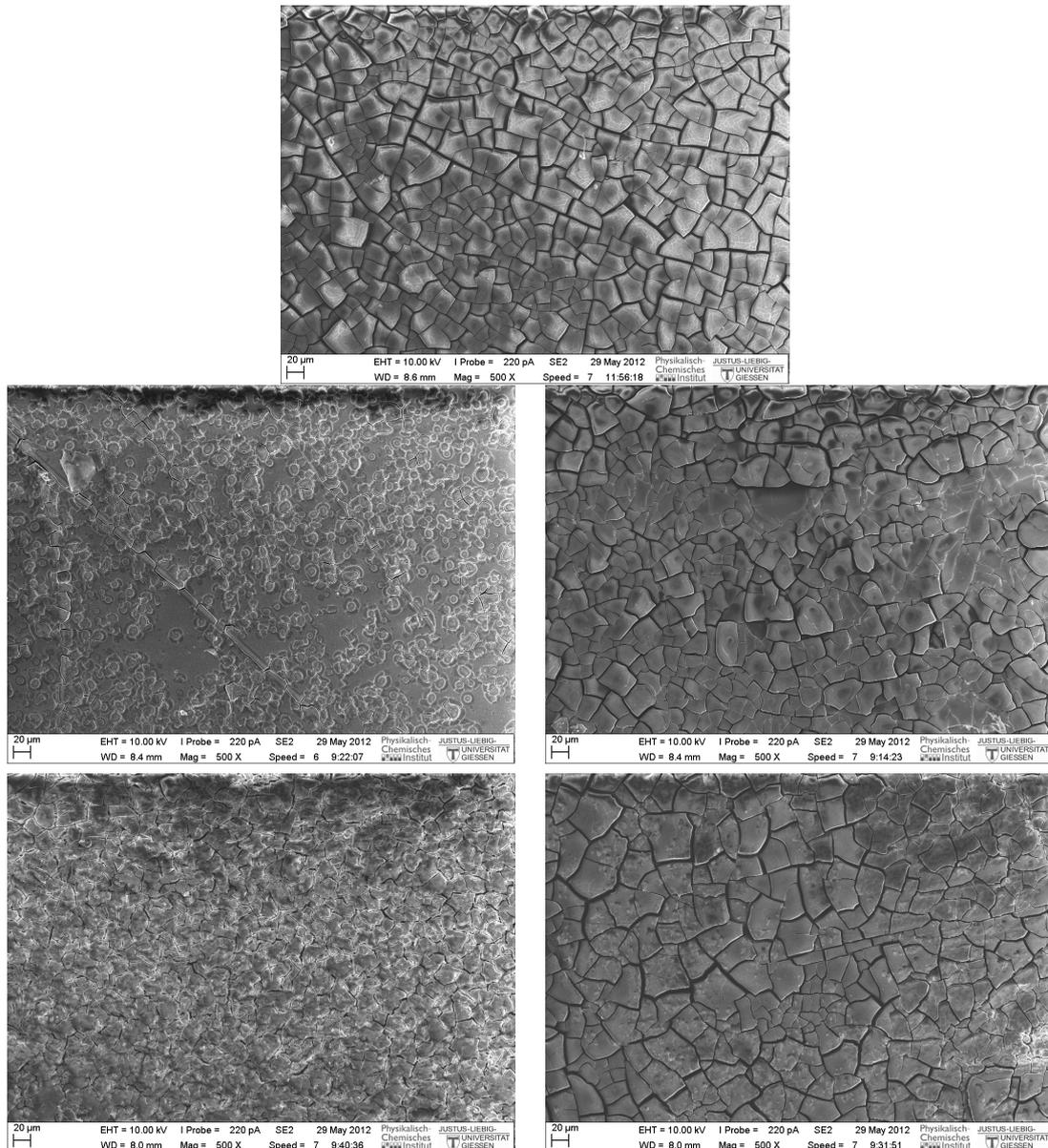


Abb. 4.27: REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 10 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

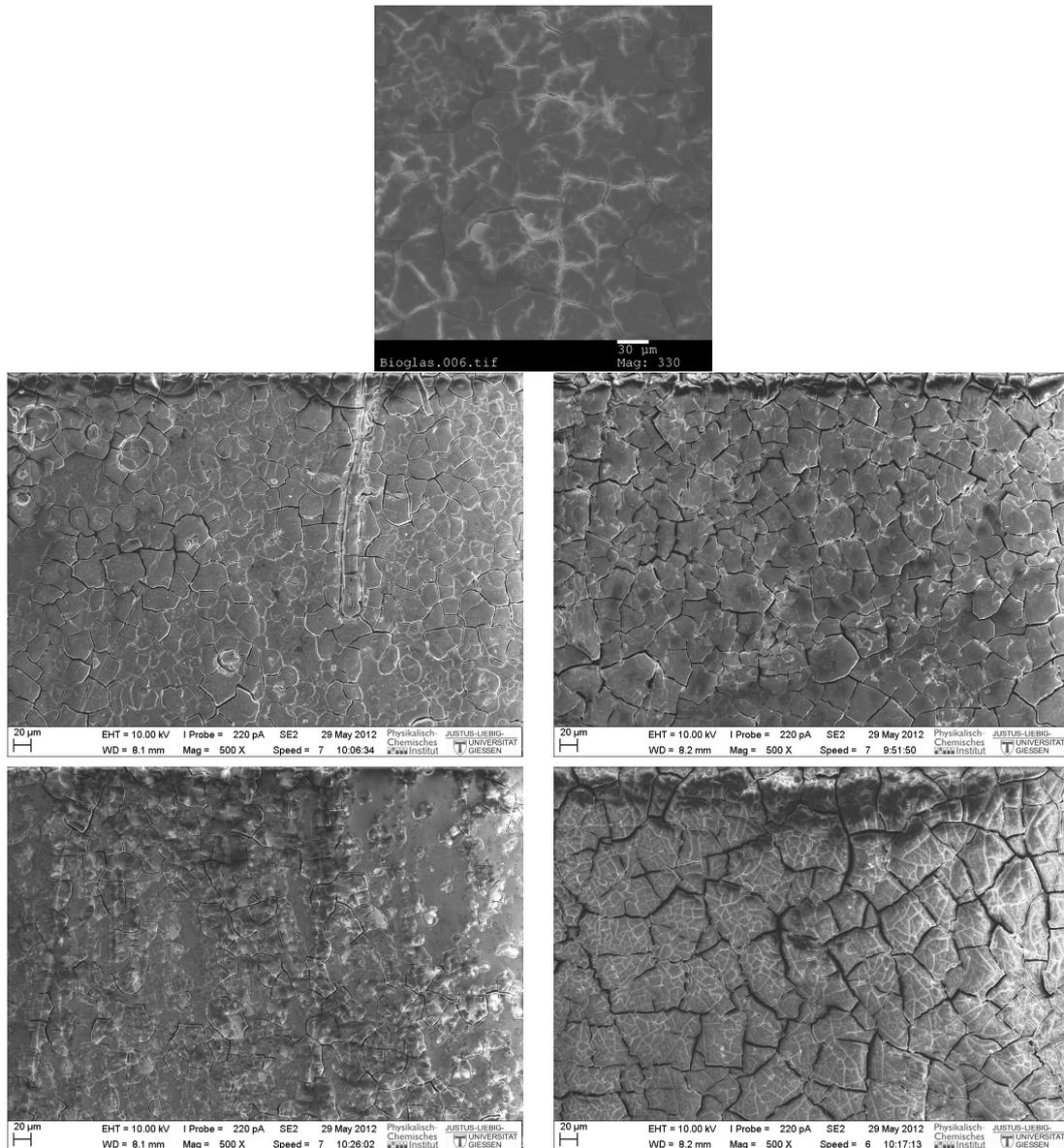


Abb. 4.28: REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 24 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

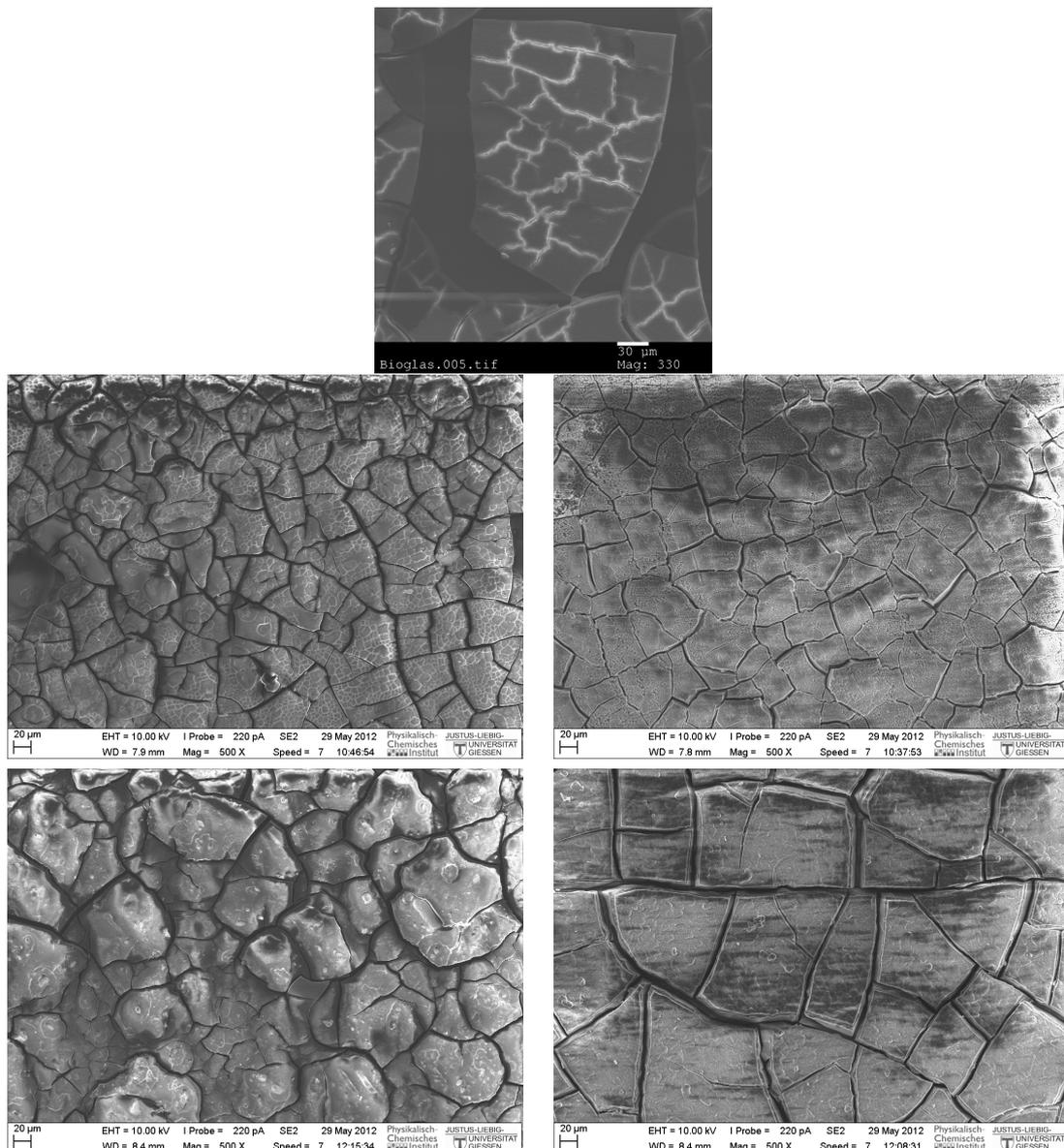


Abb. 4.29: REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 72 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

Es kann zunächst einmal beobachtet werden, wie sich mit fortschreitender Zeit in SBF immer größer werdende kachelartige Strukturen auf der Oberfläche des Bioglasses bilden. Dies ist ein Zeichen dafür, dass sich vermehrt Hydroxyapatit auf der Oberfläche ausbildet. Die Risse entstehen durch Auflösungserscheinungen und Umstrukturierung der Oberfläche. Es können jedoch deutliche Unterschiede in den Strukturen zwischen Anoden- und Kathodenseite und auch bei unterschiedlichen Polarisationsspannungen festgestellt werden. Generell ist festzustellen, dass sich an der Kathodenseite besser ausgebildete Strukturen und größere Kacheln bilden als an der Anodenseite. Sie sind vergleichbar zu der Oberfläche der jeweiligen Blindprobe. Zwischen den beiden Polarisationsspannungen von 50 V und 250 V zeigen sich zumindest an der Kathodenseite

keine signifikanten Unterschiede. Allerdings sind an der Anodenseite deutliche Unterschiede zwischen den beiden Polarisationsspannungen zu erkennen. Hier sind die Strukturen an der Oberfläche bei 50 V Polarisationsspannung deutlicher ausgebildet und größere Kacheln an Hydroxyapatit sind zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die letzte Probe, die für 72 h SBF ausgesetzt war; hier sind keine Unterschiede zu erkennen.

Anschließend wurden die Oberflächen der 46S4-Proben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht und dabei der prozentuale Atomanteil der vorhandenen Elemente erhalten. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Gehalt an Calcium und Phosphor an der Oberfläche, denn diese beiden Elemente sind Hauptbestandteil von Hydroxyapatit, der sich in SBF an der Glasoberfläche bildet.^[105,106] Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind in Abbildung 4.30 gezeigt.

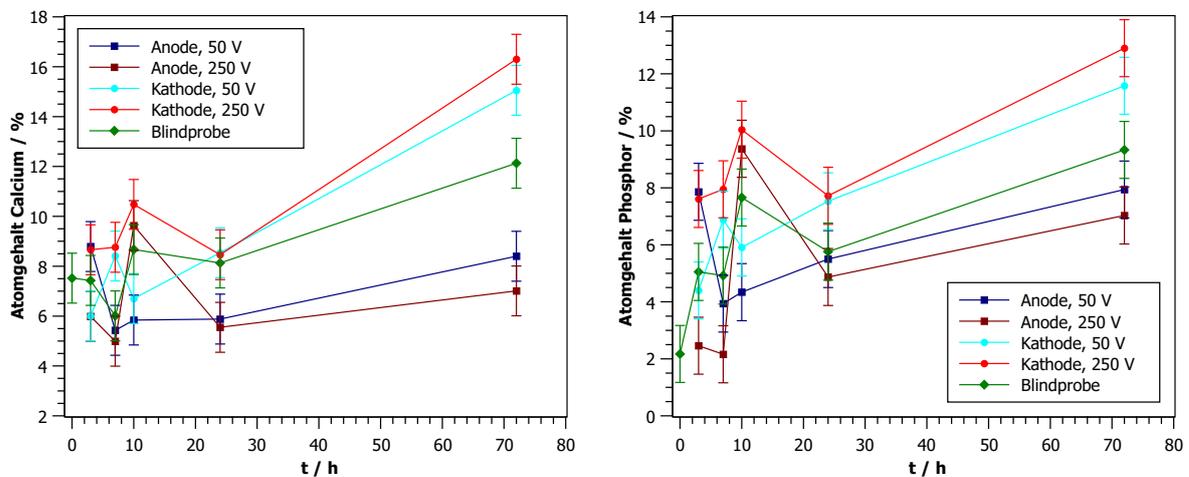


Abb. 4.30: Atomanteil von Calcium (links) und Phosphor (rechts) in der Oberfläche von 46S4 aufgetragen gegen die Zeit, die die Proben in SBF eingelegt waren.

Die Ergebnisse der Röntgenspektroskopie bestätigen zum größten Teil die Beobachtungen der REM-Aufnahmen. Generell verlaufen die Graphen für Calcium und für Phosphor sehr ähnlich. Der Atomgehalt an Calcium und Phosphor steigt mit steigender Zeit in der SBF-Lösung kontinuierlich an, nur die Messwerte bei 10 h weichen vom allgemeinen Trend ab. Ein höherer Gehalt dieser beiden Elemente weist auf eine größere Hydroxyapatitschicht hin, die sich an der Oberfläche des 46S4 gebildet hat. Außerdem ist festzustellen, dass an der Kathodenseite des Glases deutlich mehr Calcium und Phosphor vorhanden ist, als an der Anodenseite. Der Gehalt dieser Elemente ist an der Anodenseite sogar geringer als in der Blindprobe, die keiner Polarisierung ausgesetzt war. Es sind ebenfalls Unterschiede bei den verwendeten Polarisationsspannungen zu erkennen. An der Kathodenseite hat die Probe mit einer Polarisationsspannung von 250 V einen höheren Hydroxyapatitanteil, an der Anodenseite ist dies genau entgegengesetzt. Die EDX-Ergebnisse spiegeln sehr gut die Trends der REM-Aufnahmen wider.

Um eine bessere Erklärung dieser Phänomene zu erhalten, werden anschließend ToF-SIMS Tiefenprofile an den Gläsern durchgeführt. In Abbildung 4.31 ist das Tiefenprofil einer unpolarisierten 46S4 Probe, die für 7 h in SBF eingelegt war, gezeigt. Bei allen ToF-SIMS-Messungen an Proben,

die in SBF eingelegt waren, zeigten sich große Probleme bei der anschließenden Bestimmung der Kratertiefe. Durch die Oberflächenveränderungen der Probe durch die Vorgänge im SBF war eine deutlich vergrößerte Oberflächenrauigkeit die Folge. Dadurch konnte die genaue Position der Krater oft nicht ermittelt werden, oder die Kratertiefenbestimmung war unbrauchbar. Aus einigen gelungenen Tiefenbestimmungen wurde daher eine mittlere Erosionsrate von $0,41 \text{ nm s}^{-1}$ ermittelt, die dann auf die restlichen Proben angewendet wurde.

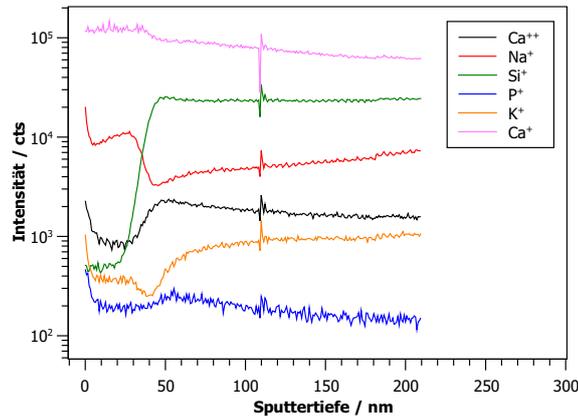


Abb. 4.31: Tiefenprofil einer Blindprobe, 7 h in SBF.

Das gemessene Tiefenprofil der Probe unterscheidet sich bereits nach 7 h von einer normalen, völlig unbehandelten Glasprobe. In einem ursprünglichen 46S4 Glas sind alle vorhandenen Elemente homogen über die gemessene Tiefe verteilt. Nach 7 h in SBF haben sich in den ersten 50 nm einige Änderungen ergeben. Natrium hat sich in dieser Zone angereichert, es stammt aus der Lösung. Währenddessen hat sich Kalium, welches als Verunreinigung im Glas vorhanden ist, aus dieser Zone zurückgezogen. Auch bei Silicium ist eine deutliche Verarmung innerhalb der ersten 50 nm zu erkennen. Für Calcium, für das zwei verschiedene Masse-zu-Ladungs-Peaks aufgezeichnet wurden, zeigen sich zwei widersprüchliche Beobachtungen. Für das Ca^{2+} -Ion ist eine Verarmung im vorderen Bereich feststellbar, während für das Ca^{+} -Ion eher eine leichte Anreicherung zu erkennen ist. Es ist schwer zu sagen, inwiefern der Matrixeffekt den Verlauf der Elemente beeinflusst. Möglicherweise verändert die Verarmung oder Anreicherung eines Elementes unter der Oberfläche die Matrix in der Art und Weise, das ein anderes, durch das Einlegen in SBF möglicherweise unbeeinflusstes Element, eine Änderung in dessen Zählrate erfährt. Dennoch lassen sich an dieser Blindprobenmessung Vergleiche zu den Glasproben anstellen, die vor ihrer Behandlung in SBF polarisiert wurden. Beispielhaft für alle gemessenen Proben sind in Abbildung 4.32 die Tiefenprofile der Anoden- und Kathodenseite eines bei 50 V polarisierten Glases nach 7 h in SBF gezeigt. Der Verlauf derselben Elemente in den Proben, die eine andere Zeitspanne in SBF verbracht haben oder bei 250 V polarisiert wurden, verhält sich simultan zu den gezeigten. Alle weiteren Tiefenprofile sind im Anhang aufgeführt.

Der Verlauf der Elemente an der Kathodenseite entspricht dem der Blindprobe in Abbildung 4.31. Allerdings erstreckt sich hier die Zone der Na-Anreicherung etc. bis zu 125 nm tief unter die Oberfläche, etwa doppelt so tief wie in der Blindprobe. An der Anodenseite ist deutlich die

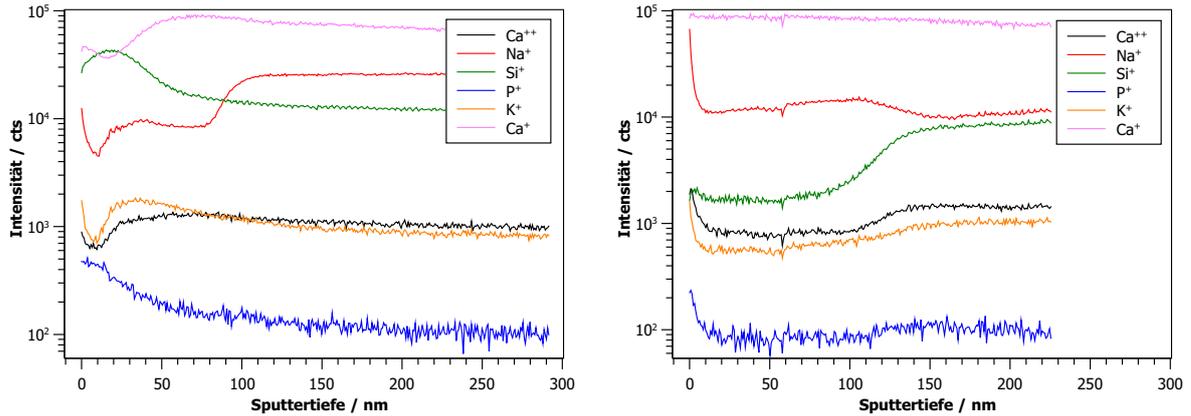


Abb. 4.32: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 7 h.

Na-Verarmungszone, bedingt durch die vorangegangene Polarisation, zu erkennen. Silicium und Phosphor, sowie Kalium zeigen eine Anhäufung kurz unter der Oberfläche, während Calcium auch eine leichte Verarmung zeigt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der ca. 125 nm dicken Na-Anreicherungszone unter der Kathode, bzw. die ersten 50 nm der Blindprobe, um eine Schicht Hydroxyapatit handelt. Nur aufgrund der Matrixeffekte in der ToF-SIMS Methode spiegeln die Verhältnisse der Elemente im Tiefenprofil nicht die wahre Zusammensetzung des Hydroxyapatits wider. Es kann jedoch nicht sofort bestimmt werden, ob diese Schicht zusätzlich auf der Glasoberfläche gewachsen ist, oder ob sie sich aus dem Glas umgewandelt hat. Ein Blick auf das Tiefenprofil der Anodenseite zeigt jedoch, dass die Na-Verarmungszone, die durch die elektrothermische Polarisation entstanden ist, immer noch den Beginn der Glasoberfläche darstellt und keine zusätzliche Schicht darüber zu erkennen ist. Dies ist ein Hinweis dafür, dass sich die Hydroxyapatit-Schicht aus den ersten Nanometern des Glases bildet, was im Einklang mit der Theorie von L.L. Hench ist (siehe Kap. 2.3.3).^[36]

Eine Quantifizierung der Elemente in der obersten Schicht wie mit EDX ist mit ToF-SIMS aufgrund der erwähnten Matrixeffekte nicht möglich. Vom Matrixeffekt unbeeinflusst ist allerdings der Vergleich der Na-Verarmungszonen in Abhängigkeit der Zeit in der SBF-Lösung (Abb. 4.33).

Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Verarmungszone mit der Zeit in SBF zwar ihre Dicke behält, allerdings nimmt die Intensität ihrer Ausprägung ab. Die Konzentration der Natriumionen, die in der Verarmungszone enthalten sind, nimmt zu, bis nach ca. 24 h in SBF die Verarmungszone komplett mit Natriumionen "aufgefüllt" und somit nicht mehr vorhanden ist. Die fehlenden Natriumionen stammen aus der SBF-Lösung. Als Ladungsausgleich für die zusätzlichen Na^+ -Ionen im Glas werden entweder andere Kationen aus dem Glas in die Lösung abgegeben, was im Hinblick auf die Kalium-Verarmungszone durchaus möglich sein könnte, oder es werden entsprechend Anionen aus der Lösung aufgenommen, wie z.B. Cl^- .^[12]

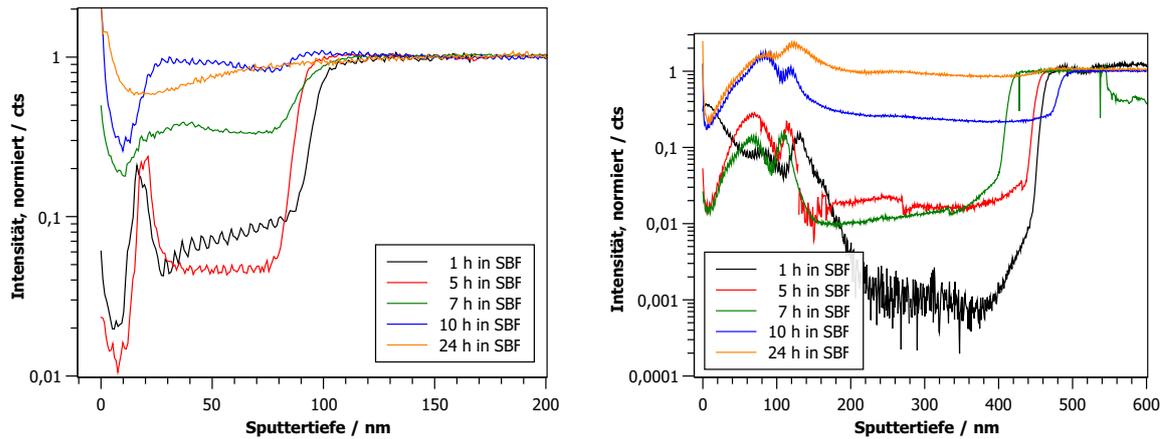


Abb. 4.33: Vergleich der Na-Verarmungszonen unter der Anode nach unterschiedlichen Zeitspannen in SBF-Lösung. Links: $U_{pol} = 50$ V, rechts: $U_{pol} = 250$ V.

Mit Hilfe der ToF-SIMS Tiefenprofile konnte beobachtet werden, dass in SBF Natriumionen in das Bioglas eindringen, was zu einer Verringerung der Verarmungszone unter der Anode, und zu einer Anreicherung an der Kathodenseite führt. Möglicherweise ist dadurch das Wachstum der Hydroxyapatitschicht an der Anodenseite gehemmt, da zunächst der Natriumausgleich stattfindet. Daher ist die Hydroxyapatitschicht der Anodenseite bei einer Polarisationsspannung von 250 V noch weniger ausgeprägt, als bei 50 V, da hier eine viel größere Menge an Natriumionen in der Verarmungszone ausgeglichen werden muss. Diese Theorie wird durch die REM/EDX-Aufnahmen bestätigt, wo an der Anodenseite bei 50 V ein besseres Wachstum zu beobachten war. Möglicherweise besitzen die verwendeten polierten Glasproben im Allgemeinen eine zu glatte Oberfläche, denn generell zeigen poröse Oberflächen ein bessere Grundlage für das Wachstum einer Hydroxyapatitschicht. [107,108]

4.4 Tiefenprofilierung an Gläsern nach BIIT

Der Ionentransport durch Festkörper ist ein wichtiger Bestandteil in der Forschung zur Energiespeicherung und -konversion. Neben den Leitfähigkeiten werden vor allem Konzentrationsprofile von Ionen innerhalb der Festkörper untersucht. Neben elektrothermischer Polarisation [93] und Tracer-Diffusion [109–111] ist vorallem die Technik des bombardement-induzierten Ionentransports (BIIT) geeignet, [112] um solche Konzentrationsprofile zu generieren. Nach dem Bombardement können die Konzentrationsprofile aller vorhandenen Ionen mit ToF-SIMS bestimmt werden. Daraufhin können die Profile mit der *Nernst-Planck-Poisson* Theorie analysiert werden und so Aussagen über die Diffusionskoeffizienten der mobilen Ionen und deren Konzentrationsabhängigkeit gemacht werden.

Als zu untersuchende Festkörper wurden ionenleitende Calciumphosphatgläser gewählt, da sie einfach und schnell herzustellen sind und dabei die Zusammensetzung des Glases gut variiert werden kann. Dabei kann der Anteil und die Art des mobilen Ions im Glas systematisch verändert

werden, ebenso wie die Ionenspezies des Bombardementstrahls (Kalium, Rubidium, Caesium). Dadurch ergeben sich eine Vielzahl von Bombardementexperimenten, in denen die Eigenschaften der Ionen und die Diffusionskoeffizienten miteinander verglichen werden können.

4.4.1 Bombardement von Ca30 mit verschiedenen Alkaliionen

4.4.1.1 K⁺-Bombardement von Ca30

Zunächst wird das Glas Ca30 (30% CaO; 25% Na₂O; 45% P₂O₅) als Probe ausgewählt. Hierbei handelt es sich um einen Ionenleiter mit Natrium als mobiler Ionenspezies. Dieses Glas wird in einem BIIT-Experiment mit Kaliumionen aus einem thermionischen Emitter bombardiert und der Strom an der Rückseite ermittelt. Aus dem gemessenen Rückseitenstrom kann anschließend die Leitfähigkeit bestimmt werden (s. Kap. 3.3). Die Leitfähigkeit wird auch während des Bombardements hauptsächlich vom Natrium im Volumen des Glases bestimmt werden. Allerdings sollte bereits das Einbringen einer kleinen Menge Kaliumionen in das Glas die Eigenschaften und damit auch die Leitfähigkeit des Glases und die Diffusionskoeffizienten der Alkaliionen verändern.^[113]

Die Bombardement-Experimente wurden von Pramod V. *Menezes* und Lisa *Rossrucker* durchgeführt.^[114,115] Die mittels BIIT ermittelte Aktivierungsenergie $E_{akt} = 0,99 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV}$ entspricht der Aktivierungsenergie, die aus der Impedanzspektroskopie erhalten wurde ($E_{akt} = 0,98 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$). Die absoluten Leitfähigkeiten unterscheiden sich jedoch bis zu 15% von denen mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten, was zum einen auf die Materialänderung durch Einbringen von Kaliumionen zurückzuführen ist, zum anderen auf Unterschiede der verwendeten Methoden.

Für eine genauere Untersuchung der in das Glas eingebrachten Kaliumionen wird ein Langzeitbombardement durchgeführt. Dafür wird das 1,543 mm dicke Ca30 Glas für 24 Tage bei 100 °C und einer Repellerspannung von 100 V mit einem durchschnittlichen Ionenstrom von 1,5 nA beschossen. Die Intensität des Kaliumionenstrahls folgt dabei einem *gauß*förmigen Profil. Infolgedessen ist die durchschnittliche Ionenflussdichte in der Mitte des Strahls höher als in den äußeren Bereichen der bombardierten Fläche. Anschließend wird ein ToF-SIMS Tiefenprofil in der Mitte der bombardierten Fläche aufgenommen. Dort ist die Ionendichte des Kaliumstrahls am höchsten und es findet sich das ausgeprägteste Tiefenprofil. In Abbildung 4.34 ist dieses Tiefenprofil für die relevanten Elemente gezeigt.

Im Tiefenprofil zeigt sich, dass Kalium in die Probe eingebracht wurde, was an Hand eines Plateaus der K⁺-Spur in den ersten 50 nm deutlich wird. Danach ist eine Diffusionsfront des Kaliums bis ca. 100 nm unter die Probenoberfläche zu erkennen. Innerhalb dieser Kaliumanreicherungszone wurden die mobilen Natriumionen verdrängt und durch Kaliumionen ersetzt. Allerdings verbleiben zwischen 10% und 20% der Natriumionen in dieser Zone. Die Signalspuren der restlichen Elemente bleiben nahezu konstant. Es fällt jedoch auf, dass die Signale von Sauerstoff und Phosphor erst bei ca. 10 nm einsetzen. Es ist noch nicht geklärt, ob es sich bei den Auffälligkeiten der ersten

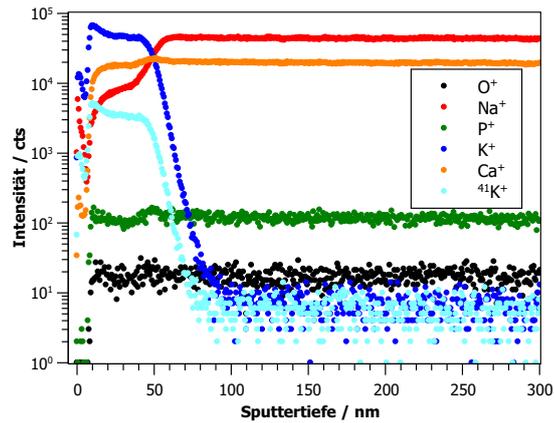


Abb. 4.34: Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca30 Glases.

10 nm um Messartefakte handelt, oder ob sich auf dem Glas eine Schicht abgeschiedenes Kalium gebildet hat. Für letzteres spricht, dass sich die Dicke der Schicht vor Einsetzen des Sauerstoff- und Phosphorsignals proportional zu der Dicke des Kaliumplateaus unter der Oberfläche über alle gemessenen Positionen auf der Probe verhält (Abb. 4.35). Je mehr Kalium in die Probe eingebracht wurde, desto größer ist damit auch die Schicht des vermutlich abgeschiedenen Kaliums auf der Probenoberfläche.

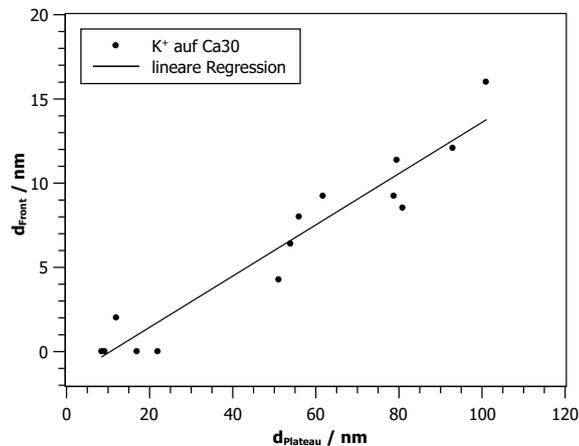


Abb. 4.35: Proportionalität der Dicke des Kaliumplateaus und der Dicke der Schicht vor der Probenoberfläche.

Für alle weiteren Betrachtungen wird der Beginn der Probe an der Stelle definiert, wo das Sauerstoff und das Phosphorsignal beginnen. Hier wird die Sputtertiefe gleich Null gesetzt. Desweiteren wird für den besseren Vergleich der Alkaliionen die Spur des Natrium- und des Calciumions auf das Volumensignal normiert, sowie das Kaliumsignal auf das Maximum des Plateaus. Für eine bessere Sichtbarkeit wurden auch die Spuren für Sauerstoff und Phosphor normiert, sodass ihr mittleres Volumensignal ein Drittel beträgt (Abb. 4.36).

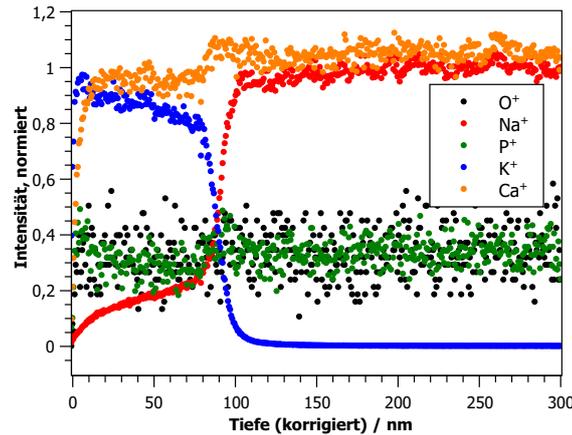


Abb. 4.36: Normiertes Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca30 Glas.

Mit Hilfe der Normierung in Abbildung 4.36 ist noch deutlicher sichtbar, dass die Natriumionen nicht komplett vom Kalium verdrängt werden. Die Summe der Kalium- und Natriumionen beträgt allerdings Eins über die gesamte Probe, mit Ausnahme des Schnittpunkts der beiden Elementspuren innerhalb der Diffusionszone, wo die Summe etwas kleiner als Eins ist. Genau an dieser Position (bei 90 nm) zeigt das Calciumsignal eine Anhäufung eben dieses Elements. Die Summe der Natrium-, Kalium- und Calciumionen ist über die gesamte Probe konstant. Bereits bei elektrothermischen Polarisierungsexperimenten konnte beobachtet werden, dass bei hohen Feldern und Temperaturen auch die Calciumionen mobil werden und zum Ladungsausgleich beitragen können. Besonders an der Grenze zwischen Verarmungszone und Volumen treten solche Anhäufungen auf.^[101]

Werden an verschiedenen Positionen der Probenoberfläche Tiefenprofile aufgenommen, so zeigt sich, dass das Plateau des eingetragenen Kaliums eine unterschiedliche Tiefe erreicht. Wird die Tiefe des eingetragenen Kaliums in Abhängigkeit der lateralen Koordinaten der Probe genauer untersucht, so können Rückschlüsse auf das Strahlprofil des BIIT-Experiments gezogen werden.^[115]

Um ein besseres Verständnis von den Transportvorgängen im Glas zu erhalten, werden die experimentellen Ergebnisse der ToF-SIMS Messungen mit Hilfe der *Nernst-Planck-Poisson*-Gleichungen simuliert. Die Simulationen wurden mit einem Ionenstrom von 2,12 nA durchgeführt, welcher höher ist als der durchschnittliche Ionenstrom von 1,5 nA, die während des BIIT-Experiments gemessen wurden. Der höhere Ionenstrom entspricht jedoch dem Wert in der Mitte der bombardierten Zone auf der Probe, da das Strahlprofil wie bereits erwähnt einer *Gauß*form folgt.

Die einzigen variablen Parameter der Simulation sind die Diffusionskoeffizienten der Alkalimetalle. Die NPP-Simulationen gelingen nur, wenn die Diffusionskoeffizienten eine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen. Dieses Verhalten wird auch als Mischalkaliefekt (MAE, *mixed-alkali-effect*) bezeichnet. Hierbei steigt die Aktivierungsenergie einer Ionensorte, während es allmählich durch eine zweite Sorte eines mobilen Ions ersetzt wird, was zu einer Änderung der Diffusionskoeffizi-

enten führt.^[25] Der Diffusionskoeffizient von Na^+ in reinem Natriumglas ohne Kaliumeinfluss kann aus der Impedanzspektroskopie bestimmt werden und beträgt $D_{\text{Na}^+} = 1,03 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Es wird erwartet, dass der Diffusionskoeffizient von Na^+ größer ist als der von K^+ , daher kann davon ausgegangen werden, dass der größte Effekt aus der Konzentrationsabhängigkeit vom Na^+ -Diffusionskoeffizienten stammt. Der Diffusionskoeffizient von K^+ wird daher im Folgenden konstant bei $D_{\text{K}^+} = 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ gehalten. Die Konzentrationsabhängigkeit vom Na^+ -Diffusionskoeffizienten kann mit Gleichung 4.8 beschrieben werden, welche eine Sigmoidfunktion darstellt.

$$D_{\text{Na}^+}(n_{\text{Na}^+}) = 1,0 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} + 1,03 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \cdot \frac{1}{1 + 20000 \cdot \exp\left(-12,5 \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_0}\right)} \quad (4.8)$$

Der erste Parameter der Gleichung beschreibt den Diffusionskoeffizienten von Na^+ , wenn alle Na^+ -Ionen durch K^+ -Ionen ausgetauscht sind. Der zweite Parameter entspricht dem Diffusionskoeffizient von Na^+ in reinem Natriumglas, welcher aus der Leitfähigkeit berechnet wurde, die mittels Impedanzspektroskopie bestimmt wurde. Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten von Na^+ in Abhängigkeit von der Konzentration ist in Abbildung 4.37 gezeigt.

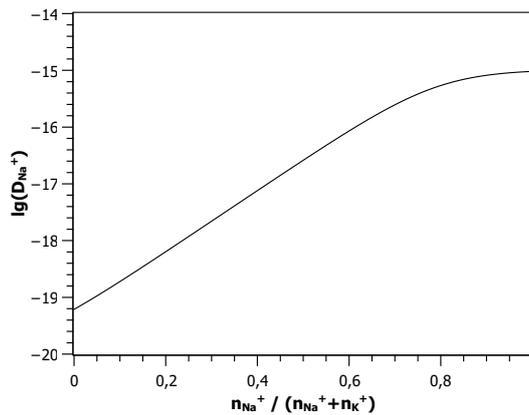


Abb. 4.37: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ bei einem K^+ -Bombardement eines Ca30 Glases.

Die Optimierung der Parameter und die anschließende Simulation wurde von Dr. Martin *Schäfer* durchgeführt und ist in Abbildung 4.38 mit den experimentellen Daten verglichen.

Das simulierte Tiefenprofil zeigt eine perfekte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Es konnte gezeigt werden, dass mittels BIIT die Materialeigenschaften des Ca30 Glases in den ersten 100 nm verändert werden konnten. Die Alkaliionenverteilung unter der Probenoberfläche konnte mit Hilfe von ToF-SIMS bestimmt und mit NPP-Simulationen quantitativ nachgebildet werden. Dadurch konnten der Diffusionskoeffizient für K^+ in einem Natriumglas ermittelt werden, sowie die Konzentrationsabhängigkeit des Na^+ -Diffusionskoeffizienten.

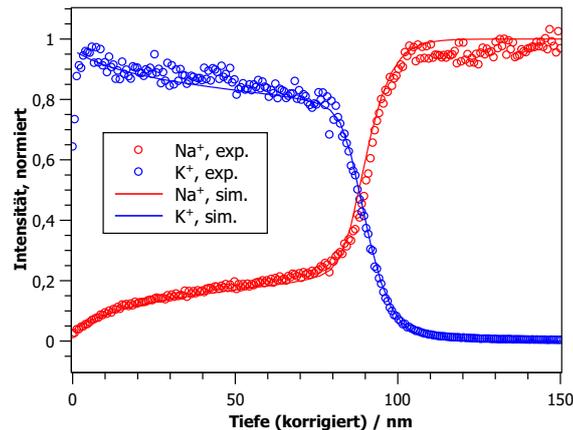


Abb. 4.38: Experimentell ermitteltes und simuliertes Tiefenprofil von Natrium und Kalium einer mit Kaliumionen bombardierten Ca30 Probe.

Es wurden ebenfalls BIIT-Experimente an Ca20 und Ca40 durchgeführt, die sich in ihrem Gehalt an mobilen Natriumionen unterscheiden. Für diese von Pramod V. Menezes durchgeführten Langzeitbombardements mit Kaliumionen konnten die entsprechenden NPP-Simulationen noch nicht beendet werden. Die ToF-SIMS Tiefenprofile dieser Gläser befinden sich daher im Anhang und sollen hier nicht ausführlicher besprochen und verglichen werden.

4.4.1.2 Cs⁺-Bombardement von Ca30

Das BIIT-Langzeitbombardement wird ebenfalls mit Ca30 als Substrat wiederholt, diesmal werden Caesiumionen als Bombardementspezies verwendet. Das Experiment wurde ebenfalls von Pramod V. Menezes durchgeführt.^[115] Die 450 µm dicke Ca30 Glasprobe wird für 9,3 Tage bei 100 °C und einer Repellerspannung von 100 V mit Caesiumionen bombardiert. Der durchschnittliche Ionenstrom beträgt 3,17 nA. Das anschließende ToF-SIMS-Tiefenprofil ist in Abbildung 4.39 gezeigt. Dafür wurden dieselben Normierungen durchgeführt wie bereits in Kapitel 4.4.1.1 beschrieben. Der Ursprung der x-Achse wurde mit dem Einsetzen des Phosphor- und Sauerstoffsignals gleichgesetzt. Das Natriumsignal wurde auf das Volumensignal normiert, während das Caesiumsignal so normiert wurde, dass die Summe von Natrium und Caesium in einem Bereich von 10 bis 25 nm unter der Oberfläche gleich eins ist. Die Signale von Phosphor und Sauerstoff wurden zur besseren Sichtbarkeit auf einen Wert von 0,3 normiert, sowie das Calciumsignal auf einen Wert von etwa 0,5.^[116]

Das Tiefenprofil zeigt, dass in einer Zone, die sich bis 50 nm unter die Probenoberfläche erstreckt, die Natriumionen des Glases von Caesiumionen verdrängt wurden. Etwa 5% des Natriums verbleibt in der Zone, was etwa 10% weniger sind als in dem Bombardement mit Kaliumionen im vorherigen Abschnitt. Außerdem ist hier das Natriumsignal in dieser Zone konstant, während sie im Falle der Verdrängung durch Kaliumionen stetig mit zunehmender Eindringtiefe anstieg. Insgesamt dringen die Caesiumionen nur etwa 50 nm tief in die Probe ein, was hauptsächlich an der kürzeren Beschusszeit und dem verringerten Ionenstromdichte liegt. Das Calciumsignal ist nicht

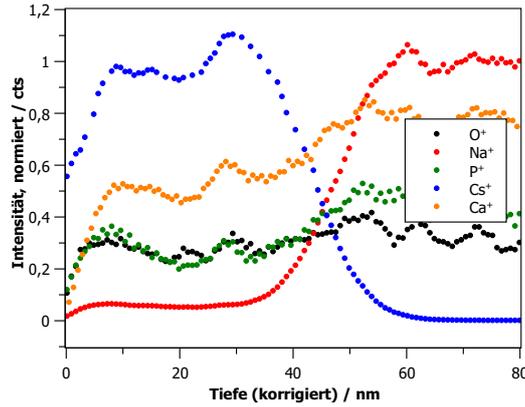


Abb. 4.39: Normiertes Tiefenprofil eines mit Caesiumionen bombardierten Ca30 Glas.

perfekt konstant über die gesamte Dicke. Wie bereits gezeigt wurde kann nicht ausgeschlossen werden, das unter bestimmten Bedingungen auch die Calciumionen mobil werden. Für die weiteren Betrachtungen werden sie allerdings als immobil angenommen, um die Simulationen zu vereinfachen. Generell zeigen alle Ionensignale des Tiefenprofils eine Art Oszillation, was auf Schwierigkeiten bei der ToF-SIMS Tiefenprofilierung zurückzuführen ist (Oberflächenrauigkeit, Aufladungseffekte, Schwankungen der Primärionenstromdichte).

Mit Hilfe der NPP-Gleichungen kann das Tiefenprofil simuliert und mit den experimentellen Daten verglichen werden. Die Steilheit der Diffusionsfront wird durch das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Na^+ und Cs^+ bestimmt. Der Diffusionskoeffizient von Na^+ im reinen Ca30 Glas ist aus der Impedanzspektroskopie bekannt und beträgt $D_{\text{Na}^+} = 1,03 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Über die Anpassung der simulierten Tiefenprofile an die Steilheit der Diffusionsfront wird der Diffusionskoeffizient von Cs^+ mit $D_{\text{Cs}^+} = 2,25 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ermittelt. Kleinere Werte führen zu einer steileren Diffusionsfront und *vice versa*. Vermutlich zeigen die Diffusionskoeffizienten beider Ionenspezies eine Konzentrationsabhängigkeit. Da der Diffusionskoeffizient von Cs^+ jedoch sehr viel kleiner als der von Na^+ ist, wird er im weiteren Vorgehen als konstant angenommen und nur die Konzentrationsabhängigkeit vom Na^+ -Diffusionskoeffizienten ermittelt. Ohne diese Abhängigkeit kann in den Simulationen nicht berücksichtigt werden, dass ein kleiner Teil der Natriumionen nicht von den Caesiumionen verdrängt wird. Es kann folgender Sigmoidfunktion bestimmt werden:

$$D_{\text{Na}^+}(n_{\text{Na}^+}) = 1,0 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} + 1,03 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \cdot \frac{1}{1 + a \cdot \exp\left(-b \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_0}\right)} \quad (4.9)$$

Der erste Parameter der Gleichung beschreibt den Diffusionskoeffizienten von Na^+ , wenn alle Na^+ -Ionen durch Cs^+ -Ionen ausgetauscht sind, dies entspricht einer unendlichen Verdünnung der Na^+ -Ionen. Die Parameter a und b müssen im Zuge der Simulation optimiert werden. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefern Werte für $a = 10^5$ und $b = 75$. Der Vergleich mit den experimentellen Daten ist in Abbildung 4.40 dargestellt.

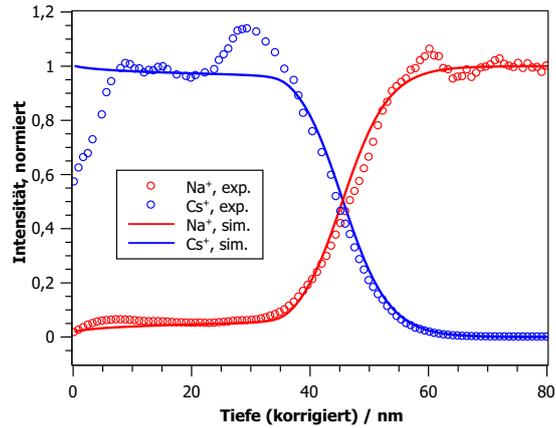


Abb. 4.40: Experimentell ermitteltes und simuliertes Tiefenprofil von Natrium und Caesium einer mit Caesiumionen bombardierten Ca30 Probe.

Das simulierte Tiefenprofil zeigt sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Wie bereits erwähnt stammen die Fluktuationen im Caesiumplateau und auch im Volumensignal des Natriums vermutlich aus der ToF-SIMS-Messung und können daher durch die Simulation nicht dargestellt werden. In den ersten 10 nm des Natriumprofils ist das experimentelle Signal ebenfalls etwas höher als das simulierte. Da eine Änderung der Diffusionskoeffizienten nur die Steilheit der Diffusionsfront der simulierten Kurve ändert, sind für den Plateaubereich die Parameter a und b verantwortlich. Die Abbildungen 4.41 und 4.42 zeigen die systematische Modifikation des Parameters a und b , sowie die Auswirkungen auf die Sigmoidfunktion und das simulierte Spektrum.

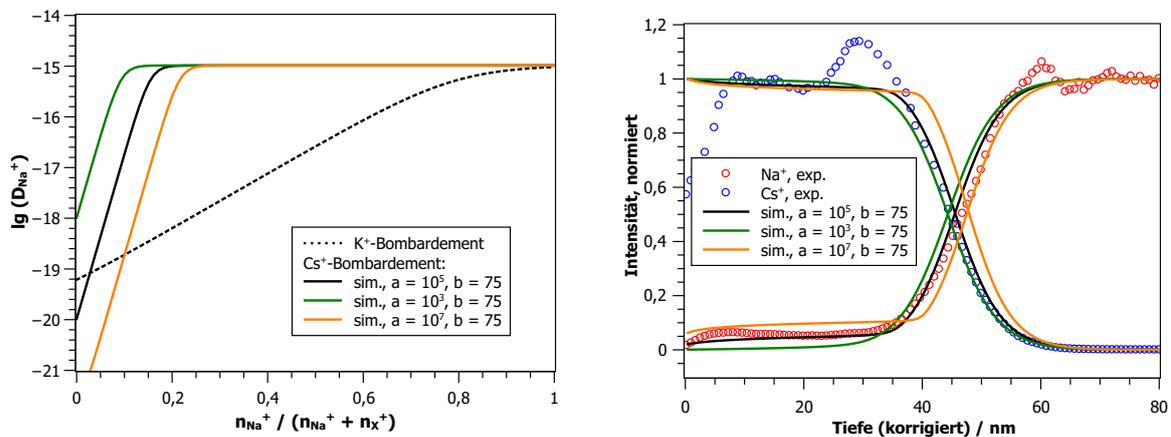


Abb. 4.41: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ , Variation des Parameters a . links: Einfluss auf die Sigmoidfunktion, rechts: Einfluss auf das simulierte Tiefenprofil.

Der Parameter a verschiebt die Sigmoidfunktion der Konzentrationsabhängigkeit entlang der x-Achse. Damit verschiebt sich auch die Kante, an der der Diffusionskoeffizient von Na^+ abfällt. Je kleiner der Wert von a wird, desto größer muss die Caesiumkonzentration werden, um den

Natriumdifusionskoeffizienten signifikant zu beeinflussen. Gleichzeitig führt ein kleinerer Wert von a zu einer geringeren Natriumkonzentration im Eindringplateau des Caesiums.

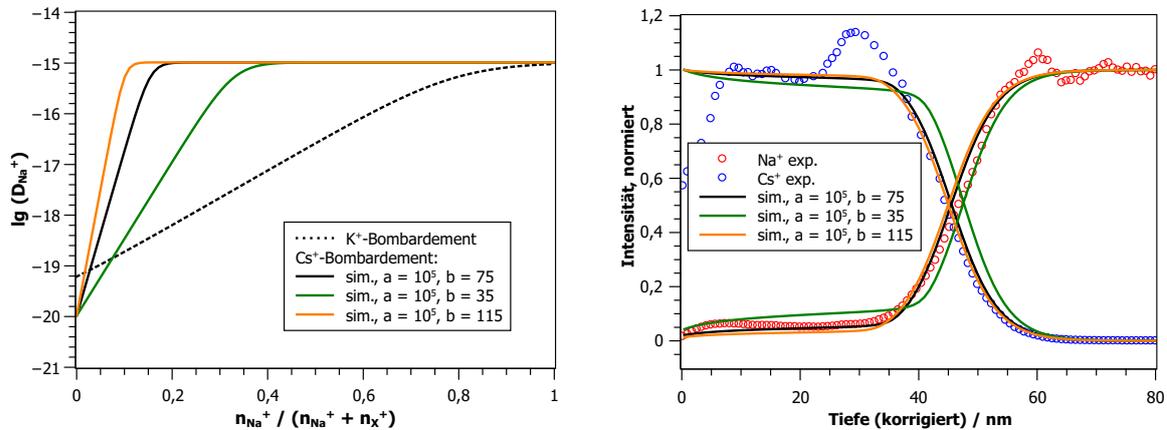


Abb. 4.42: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ , Variation des Parameters b . links: Einfluss auf die Sigmoidfunktion, rechts: Einfluss auf das simulierte Tiefenprofil.

Die Modifikation des Parameters b beeinflusst die Steigung der Konzentrationsabhängigkeitskurve und damit ebenfalls die Lage der Kante des Abfalls von D_{Na^+} . Je größer der Wert für b , desto steiler wird die Konzentrationsabhängigkeitskurve. Gleichzeitig verschiebt sich die Kante des Abfalls hin zu größeren Caesiumkonzentrationen. Im Tiefenprofil zeigt die Variation von b einen umgekehrten Effekt wie die Variation von a . Ein kleiner Wert von b führt zu einer höheren Natriumkonzentration im Eindringplateau, sowie einer größeren Steigung des Natriumverlaufs.

Der Diffusionskoeffizient von Natrium ist nahezu konstant bis zu einem Gehalt von etwa 60% an eingedrungenen Caesiumionen. Eine weitere Erhöhung des Caesiumanteils auf bis zu 95% führt zu einem starken Sinken des Diffusionskoeffizienten von Natrium um mehrere Größenordnungen. Im Vergleich dazu ist in beiden Abbildungen die Konzentrationsabhängigkeit von D_{Na^+} beim Beschuss mit Kaliumionen gezeigt, die sich deutlich von den Kurven des Cs⁺-Beschusses unterscheidet. Die Steilheit der Kaliumkurve ist deutlich flacher als die der Caesiumkurven. In der Gegenwart von Kalium beginnt der Diffusionskoeffizient von Natrium bereits bei einem Anteil von 10% Kalium abzufallen, bei Caesium erst ab einem Anteil von 60%. Bei der Betrachtung der Ionendurchmesser ist dieses Ergebnis unerwartet. Das Caesiumion ($d = 167$ nm) ist etwa 30 nm größer als das Kaliumion ($d = 138$ nm). Daher sollten bereits kleine Mengen des größeren Caesiumions das Glasnetzwerk weit aufspannen und so den Natriumdifusionskoeffizienten beeinflussen. Versuche mit anderen Modellen^[117], die die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit einem exponentiellen Abfall anpassen, berücksichtigten nicht, dass zwischen 5 und 20% der Natriumionen nicht durch die Bombardementspezies verdrängt werden.

4.4.1.3 Rb⁺-Bombardement von Ca30

Das Bombardement von Ca30 mit Rubidiumionen wurde von Pramod V. Menezes durchgeführt.^[115] Hierfür wurde eine 889 µm dicke Glasprobe bei 100 °C für 37 h mit einer Repellerspannung von 100 V bombardiert. Dabei konnte ein durchschnittlicher Rückseitenstrom von 5 nA auf der Rückseitenelektrode detektiert werden. Das anschließend gemessene ToF-SIMS-Tiefenprofil an einer repräsentativen Position des Ionenstrahlauffreffbereichs ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Die Elementsignale wurden erneut wie bereits beschrieben normiert. Der Ursprung der x-Achse wurde nicht verändert, da die Signale von Phosphor und Sauerstoff bereits von Beginn der Messung sichtbar sind. Bei diesem Bombardement hat sich keine zusätzliche Schicht vor der eigentlichen Glasprobe gebildet. Das Natriumsignal wurde auf das Volumensignal normiert, während das Rubidiumsignal so normiert wurde, dass die Summe von Natrium und Rubidium gleich eins ist. Die Signale von Phosphor und Sauerstoff wurden zur besseren Sichtbarkeit auf einen Wert von 0,3 normiert, sowie das Calciumsignal auf einen Wert von etwa 0,5.

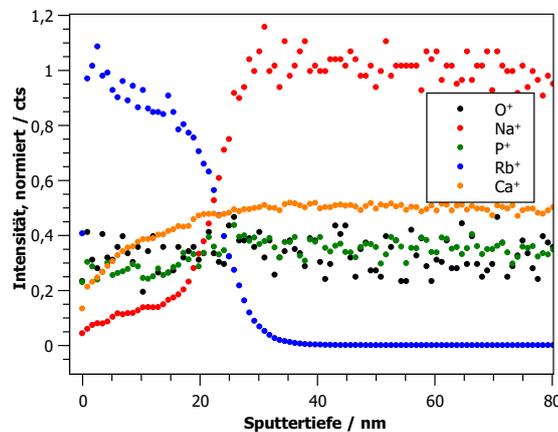


Abb. 4.43: Normiertes Tiefenprofil eines mit Rubidiumionen bombardierten Ca30 Glas.

Es ist zu erkennen, dass die Rubidiumionen etwa 25 nm tief in die Ca30-Glasprobe eingedrungen sind. In dieser Zone wurden die bereits im Material vorhandenen mobilen Natriumionen verdrängt, etwa 10% blieben zurück. Der Rubidiumionenstrahl des BIIT-Experiments hatte eine annähernd homogene Ionendichteverteilung beim Auftreffen auf die Probe, denn an allen mit ToF-SIMS untersuchten Stellen waren die Rubidiumionen gleich tief in das Material eingedrungen. Es kann ebenfalls eine geringfügige Verarmung an Calciumionen unter der Oberfläche festgestellt werden. Allerdings wird eine Mobilität der Calciumionen für eine Vereinfachung der anschließenden Simulationen negiert.

Mit Hilfe der NPP-Simulationen kann der Verlauf des Tiefenprofils für Natrium und Rubidium simuliert werden. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten ist in Abbildung 4.44 gezeigt.

Das simulierte Tiefenprofil zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Einzig nach dem Anstieg des Natriumsignals im Übergang zum Volumensignal ist das errechnete Profil etwas geringer als das experimentelle. Die experimentellen Daten zeigen in diesem Bereich für Natrium ein größeres Rauschen, was die Abweichung erklären kann.

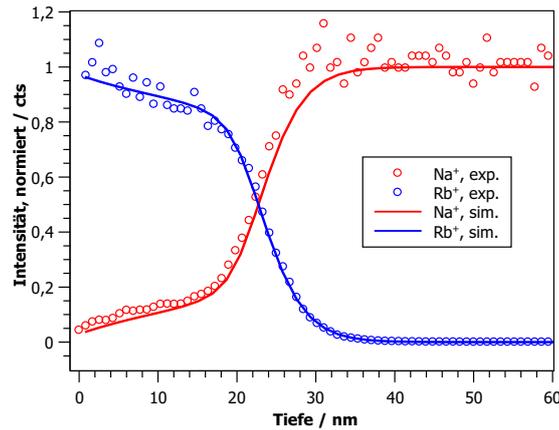


Abb. 4.44: Experimentell ermitteltes und simuliertes Tiefenprofil von Natrium und Rubidium einer mit Rubidiumionen bombardierten Ca30 Probe.

Für eine erfolgreiche Simulation des Tiefenprofils wird folgende Konzentrationsabhängigkeit angenommen:

$$D_{Na^+}(n_{Na^+}) = 1,0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} + 4,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1}{1 + a \cdot \exp\left(-b \frac{n_{Na^+}}{n_0}\right)} \quad (4.10)$$

Der erste Term der Gleichung beschreibt den Diffusionskoeffizienten von Natrium in unendlicher Verdünnung durch Rubidium. Der Diffusionskoeffizient von Rubidium wird als konzentrationsunabhängig angenommen und konstant als $D_{Rb^+} = 5,0 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gesetzt. Eine optimale Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Messwerten wird für $a = 1000$ und $b = 12$ erreicht. Für den Diffusionskoeffizienten von Natrium in reinem Natriumglas wird ein Wert von $D_{Na^+} = 4,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ gefunden. Dieser wurde ermittelt, indem der Molenbruch in Gleichung 4.10 gleich eins gesetzt wurde. Damit wird verhindert, dass die Sigmoidfunktion bei höheren Molenbrüchen abgeschnitten wird und nicht ihren endgültigen Plateauwert erreicht. Der gefundene Diffusionskoeffizient ist nur geringfügig kleiner als der mittels Impedanzspektroskopie ermittelte ($D_{Na^+} = 1,03 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Eine graphische Auftragung von Gleichung 4.10 ist in Abbildung 4.45 dargestellt.

4.4.2 Bombardement von Ca30K und Ca30Rb mit verschiedenen Alkaliionen

4.4.2.1 Rb⁺-Bombardement von Ca30K und K⁺-Bombardement von Ca30Rb

Wie bereits gezeigt werden konnte, beeinflusst das Vorhandensein eines fremden Alkaliions in einer Probe die Eigenschaften der ursprünglich in der Probe vorkommenden mobilen Alkalispezies. Um diesen Mischalkaliefekt genauer zu untersuchen, wird systematisch der Einfluss von Rubidiumionen auf ein Kaliumionen enthaltendes Glas mit dem Einfluss von Kaliumionen auf ein Rubidiumionen enthaltendes Glas verglichen.^[118] Die dafür verwendeten Gläser sind Ca30K (30% CaO; 25% K₂O; 45% P₂O₅) und Ca30Rb (30% CaO; 25% Rb₂O; 45% P₂O₅), die jeweils

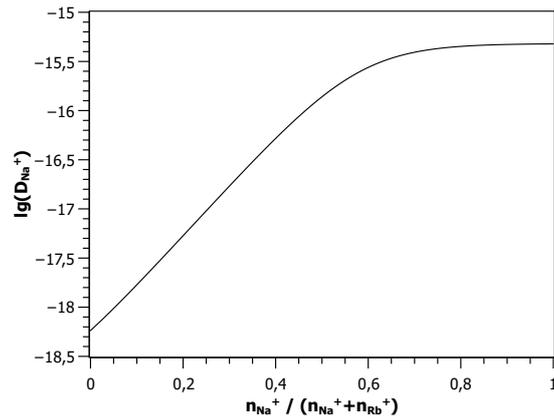


Abb. 4.45: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ bei einem Rb^+ -Bombardement eines Ca30 Glases.

mit K^+ - oder Rb^+ -Ionen im Rahmen eines BIIT-Experiments bombardiert wurden. Die Gläser wurde von Johannes *Martin* synthetisiert,^[82] die BIIT-Experimente wurden von David *Budina* und Pramod V. *Menezes* durchgeführt.^[115] Es ergeben sich vier mögliche Kombinationen für die Bombardementspezies und das bereits im Glas vorhandene Alkaliion. Bei einem Bombardement mit einer gleichartigen Ionenspezies (K^+ auf Ca30K, Rb^+ auf Ca30Rb) können anschließend keine Informationen aus der Tiefenprofilierung gewonnen werden. Mit ToF-SIMS kann keine Unterscheidung zwischen vorher im Glas vorhandenen und durch das Bombardement eingebrachten Ionen getroffen werden, wenn beide Ionen zu derselben Spezies gehören. Bei diesem arteigenen Ionentransport können dennoch aus dem BIIT-Experiment die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie des Glases bestimmt und mit den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie verglichen werden, wobei sehr gute Übereinstimmungen erzielt werden (natives Bombardement).^[118]

Der artfremde Ionentransport (K^+ auf Ca30Rb, Rb^+ auf Ca30K) jedoch eignet sich für eine anschließende ToF-SIMS-Tiefenprofilierung und die Simulation der erhaltenen Diffusionsprofile. Dafür wurden in einem Langzeitbombardement ein 330 μm dickes Ca30Rb Glas bei 95 °C und einer Repellerspannung von 300 V für 506 h mit Kaliumionen beschossen. Dabei konnte ein durchschnittlicher Rückseitenstrom von 1,03 nA auf der Rückseitenelektrode gemessen werden. Analog dazu wurde ein 619 μm dickes Ca30K Glas ebenfalls bei 95 °C und einer Repellerspannung von 563 V für 118 h mit Rubidiumionen bombardiert, wobei ein Rückseitenstrom von 3,06 nA detektiert werden konnte.

Anschließend wurde mit ToF-SIMS an verschiedenen Stellen des Bombardements ein Tiefenprofil erstellt. Im Fall von Ca30Rb zeigen sich alle Tiefenprofile unabhängig von ihrer Position, hier kann von einem homogenen Ionenstrahl während dem Bombardement ausgegangen werden. Im Unterschied dazu zeigen bei Ca30K die Tiefenprofile unterschiedliche Eindringtiefen des Rubidiums in Abhängigkeit der Position. Für alle weiteren Betrachtungen wurde das Tiefenprofil mit der größten Eindringtiefe gewählt, die auch ähnlich zu dem Bombardement von Ca30Rb ist.

In Abbildung 4.46 sind die ToF-SIMS- Tiefenprofile gezeigt. Die Normierung beider Achsen wurde analog zu den vorangegangenen Beispielen durchgeführt.

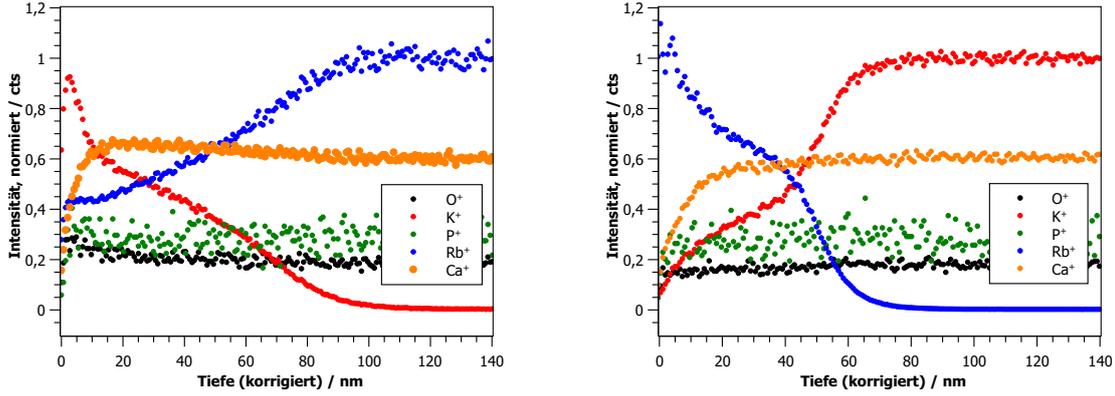


Abb. 4.46: Tiefenprofil eines mit K^+ -Ionen bombardierten $Ca_{30}Rb$ Glases (links) sowie eines mit Rb^+ -Ionen bombardierten $Ca_{30}K$ Glases (rechts).

Die Tiefenprofile zeigen, dass ein Großteil der Rubidiumionen von Kalium nicht verdrängt werden und in der Diffusionszone verbleiben. Bei $Ca_{30}K$ werden deutlich mehr Kaliumionen durch Rubidium verdrängt, jedoch verbleiben dennoch zwischen 20% und 40% der Ionen in der Verdrängungszone. Im Gegensatz dazu wurden beim Bombardement von natriumionenleitenden Gläsern bis zu 95% des Natriums ersetzt. Weiterhin reicht das Diffusionsprofil von Kalium etwa 20 nm tiefer in die Probe hinein als das des Rubidiums, allerdings ist die Diffusionsfront weniger steil. Außerdem zeigt sich in den ersten 10 nm unter der Probenoberfläche eine Art Signalspitze der eingedrungenen Ionenspezies. Gleichzeitig ist in der selben Region ein Abfall des Calciumsignals zu beobachten, während es im weiteren Verlauf konstant bleibt. Hier ist zu vermuten, das Calcium in den ersten 10 nm von der Bombardementspezies ersetzt wird.

Um die Diffusionskoeffizienten der Alkaliionen zu ermitteln, werden numerische Simulationen auf Basis der *Nernst-Planck-Poisson*-Gleichungen zusammen mit Dr. Martin Schäfer durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten für Kalium und Rubidium im reinen Glas lassen sich mit Hilfe der Impedanzspektren ermitteln. Es ergeben sich Werte von $D_{Rb^+} = 6,60 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_{K^+} = 3,50 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Um die simulierten Tiefenprofile perfekt mit den experimentellen Ergebnissen zur Deckung zu bringen, muss anschließend die Konzentrationsabhängigkeit von D_{K^+} mit Hilfe der Simoidfunktion in Gleichung 4.11 bestimmt werden. Da D_{Rb^+} kleiner ist als D_{K^+} , wird er in allen folgenden Simulationen als konstant angenommen.

$$D_{K^+}(n_{K^+}) = D_2(K^+) + D_1(K^+) \cdot \frac{1}{1 + a \cdot \exp\left(-b \frac{n_{K^+}}{n_0}\right)} \quad (4.11)$$

$D_1(K^+)$: Diffusionskoeffizient für Kalium im reinen Kaliumglas, $D_2(K^+)$: Diffusionskoeffizient für Kalium in unendlicher Verdünnung durch Rubidium

Für das Tiefenprofil des $Ca_{30}K$ Glases wird die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die Parameter $a = 2000$; $b = 10$; $D_1(K^+) = 3,55 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $D_2(K^+) =$

$2,50 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Simulation 1 in Abb. 4.47) erreicht. Die optimalen Parameter für das Ca30Rb Glas sind $a = 60$; $b = 6,5$; $D_1(K^+) = 3,50 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $D_2(K^+) = 3,05 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Simulation 2 in Abb. 4.47).

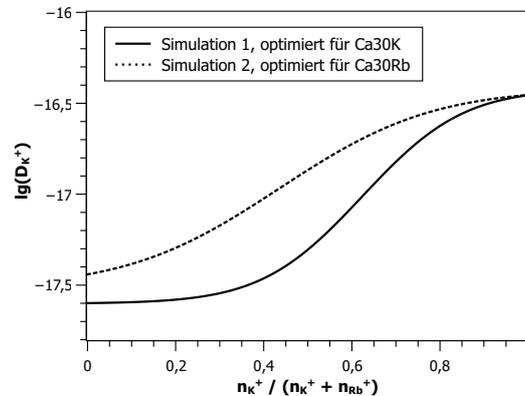


Abb. 4.47: Konzentrationsabhängigkeit vom K^+ -Diffusionskoeffizienten für ein mit Rubidiumionen bombardiertes Ca30K Glas (Simulation 1) und ein mit Kaliumionen bombardiertes Ca30Rb Glas (Simulation 2).

Dabei fällt auf, dass die Konzentrationsabhängigkeit vom Na^+ -Diffusionskoeffizienten in den Bombardementexperimenten mit Natriumgläsern eine deutliche Ausprägung zeigt. Dort ändert sich der Diffusionskoeffizient über mehrere Größenordnungen, während sich hier der Diffusionskoeffizient von Kalium nur über eine Zehnerpotenz variiert.

Die simulierten Tiefenprofile zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Profilen, wenn die optimierten Parameter für das eigentliche Glas verwendet werden. (Abb. 4.48). Wenn die Glasmatrix für beide Calciumphosphatgläser gleich wäre, so könnte erwartet werden, dass die Konzentrationsabhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten für beide Gläser gleich wäre. Dann könnte ein Ca30K Glas durch ein Bombardement von genügend Rubidiumionen vollständig in ein Ca30Rb Glas umgewandelt werden. Die Simulation der Tiefenprofile zeigt jedoch, dass das nicht der Fall ist. Werden die optimierten Parameter des Kaliumbombardements auf das Rubidiumbombardement angewendet, zeigt sich keine gute Übereinstimmung des simulierten Tiefenprofils mit den experimentellen Daten (Abb. 4.48). Dasselbe ist für den umgekehrten Fall zu beobachten. Die erhaltenen Diffusionsfronten sind zu steil, auch die Eindringtiefe stimmt nicht überein.

Beide Simulationen können auch im optimierten Fall nicht das überhöhte Signal in den ersten 10 nm nachbilden, da die Beweglichkeit des Calciums in den Simulationen nicht berücksichtigt wurde. Die Konzentrationsabhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten ist in beiden Gläsern unterschiedlich. Die Phosphatmatrix muss daher bei beiden Gläsern Unterschiede aufweisen, die bei der Synthese des Glases in Anwesenheit des jeweiligen Alkalikations ausgebildet werden. Das Ca30Rb hat einer geringere Ionendichte als das Ca30K,^[82] daher sind möglicherweise mehr freie Stellen für eindringende Alkaliionen vorhanden als in Ca30K. Daher beeinflusst eine kleine Menge des größeren Rubidiumions im dichteren Netz des Ca30K mehr den Diffusionskoeffizienten von K^+ , als das eindringende Kaliumionen in Ca30Rb tun. Es kann trotz der Annahmen in den

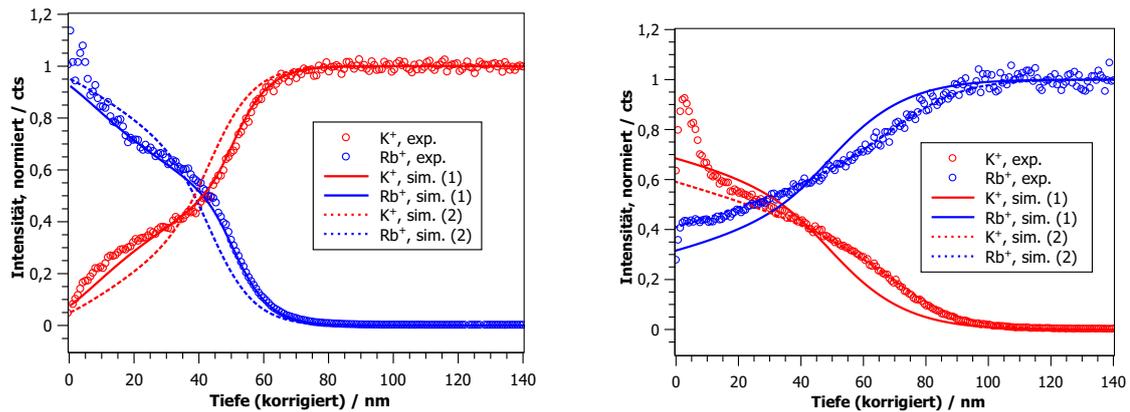


Abb. 4.48: Experimentell mit ToF-SIMS ermitteltes Tiefenprofil im Vergleich mit der Simulation. links: mit Rubidiumionen bombardiertes Ca30K, rechts: mit Kaliumionen bombardiertes Ca30Rb.

Simulationen nicht ganz ausgeschlossen werden, dass der Diffusionskoeffizient von Rb^+ ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit, vor allem bei hohen Kaliumkonzentrationen, zeigt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Diffusion von Kaliumionen sehr stark von der Glasmatrix abhängt. Die Diffusion ist in einem Rubidiumglas sehr viel schneller als in einem Kaliumglas. Nach dem dynamischen Strukturmodell^[83] haben die Besetzungsstellen für die mobilen Ionen im Glasnetzwerk die passende Größe für das jeweilige mobile Kation, das ursprünglich im Glas vorhanden ist. Die Größe des Platzes wird beim Herstellungsprozess des Glases festgelegt. Werden anschließend Kationen in das Glas eingebracht, die größer oder kleiner sind als die ursprüngliche Ionenspezies, kann die Größendiskrepanz zu mechanischen Spannungen führen.^[119] Dies ist eine Erklärung für die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Gläser. Die Größenverteilung der freien Stellen für den Ionentransport im Glasnetzwerk wird gespeichert, auch wenn die eigentliche Glaszusammensetzung durch das Bombardement verändert wird.

4.4.2.2 Cs^+ -Bombardement von Ca30K und Ca30Rb

Es wurden ebenfalls im Rahmen eines BIIT-Experiments Ca30K und Ca30Rb^[82] mit Cs^+ -Ionen bombardiert. Die Bombardements wurden von Pramod V. Menezes durchgeführt.^[115] Die Bombardements dienten hauptsächlich der Leitfähigkeitsbestimmung, daher wurden auch keine numerischen Simulationen der Tiefenprofile durchgeführt. Zur Vollständigkeit sind die Profile dennoch gezeigt.

Für das Bombardement wurde ein 171 μm dickes Ca30K Glas bei 95 °C und einer Repellerspannung von 155 V für 3,66 h mit Caesiumionen beschossen. Dabei konnte ein durchschnittlicher Rückseitenstrom von 3,5 nA auf der Rückseitenelektrode gemessen werden. Analog dazu wurde ein 938 μm dickes Ca30Rb Glas ebenfalls bei 95 °C und einer Repellerspannung von 853 V für

21 d mit Caesiumionen bombardiert, wobei ein Rückseitenstrom von 7 nA detektiert werden konnte.

In Abbildung 4.49 sind die Tiefenprofile an einer repräsentativen Stelle für ausgewählte Elemente abgebildet. Im Gegensatz zu bereits vorausgegangenen Bombardementexperimenten war der Ionenstrahl hier nahezu homogen, denn die Tiefenprofile an insgesamt sechs verschiedenen Stellen innerhalb des Auftreffbereichs des Strahls zeigten annähernd die gleiche Eindringtiefe der Caesiumionen.^[115]

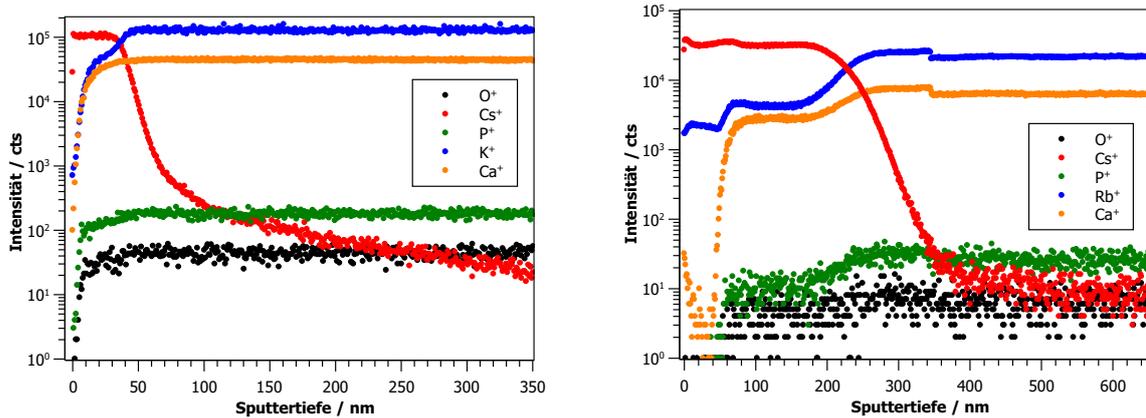


Abb. 4.49: Tiefenprofil eines mit Caesiumionen bombardierten Ca30K Glases (links) und eines Ca30Rb Glases (rechts).

Die Tiefenprofile zeigen, dass Cs^+ in das Glas eingebracht wurde. Bei Ca30K ist die Diffusionsfront etwa 100 nm tief in das Glas vorgedrungen, bei Ca30Rb etwa 400 nm. Entsprechend ist das bereits im Glas vorhandene mobile Ion (K^+ bzw. Rb^+) im selben Bereich verdrängt worden. Bei Ca30Rb zeigt auch Calcium eine deutliche Verarmung innerhalb der Diffusionszone, die bei Ca30K nicht zu erkennen ist. Wie bereits erwähnt wurde ist es durchaus plausibel, dass bei sehr hohen Feldern auch die eigentlich als immobil geltenden Calciumionen eine Mobilität zeigen. Allerdings zeigen auch Sauerstoff und Phosphor eine leichte Verarmung innerhalb der Diffusionsfront, die nicht erklärt werden kann. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen Matrixeffekt. Das viermal tiefere Eindringen der Caesiumionen in das Ca30Rb Glas ist mit der längeren Bestrahlungszeit bei höherer Spannung zu erklären.

Außerdem ist auffällig, dass beim Bombardement von Ca30Rb (mit der höheren Strahlungsintensität und -dauer) erneut eine zusätzliche Schicht von etwa 50 nm Dicke vor dem eigentlichen Glasbeginn zu erkennen ist, wie bereits beim Kaliumbombardement von Ca30. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich eine Schicht von abgeschiedenem Caesium auf dem Glas bildet, welches durch die Neutralisation der Caesiumionen durch Elektronen verursacht wird, die sich von der Rückseitenelektrode durch das Glas an die Front bewegen. Wird die Dicke der Diffusionsfront des Caesiums, die hier aufgrund des homogenen Ionenstrahls eine deutliche geringere Streuung aufweist, gegen die Schichtdicke der zusätzlichen Schicht aufgetragen, so findet sich wie bereits bei Kalium auf Ca30 ein linearer Zusammenhang (Abb. 4.50). Für ein genaueres Verständnis müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

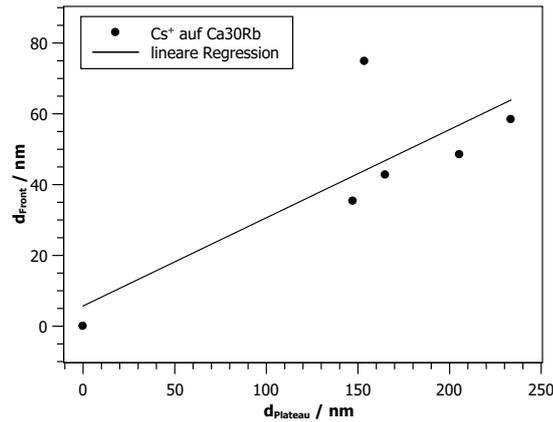


Abb. 4.50: Proportionalität der Dicke des Caesiumplateaus und der Dicke der Schicht vor der Probenoberfläche.

4.4.3 Zusammenfassung der BIIT-Experimente

Durch die Möglichkeit, die mobile Alkaliionenspezies in den Calciumphosphatgläsern systematisch zu verändern und gleichzeitig zwischen drei verschiedenen Ionen als Bombardementspezies zu wählen, ergibt sich eine Vielzahl von möglichen Bombardementexperimenten, die in Tabelle 4.7 dargestellt sind.

Tab. 4.7: Übersicht über die möglichen und durchgeführten BIIT-Experimente am Glas Ca30A.

		Alkaliion A			
		Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Bombardement-Spezies	Na ⁺	X			
	K ⁺	○	X	○	
	Rb ⁺	○	○	X	
	Cs ⁺	○	△	△	X

X: Messung der Leitfähigkeit mittels BIIT (arteigenes Bombardement); auch mit Impedanzspektroskopie möglich

○: in dieser Arbeit besprochene BIIT-Experimente (artfremdes Bombardement); Zugang zu konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten

△: bereits durchgeführte BIIT-Experimente mit noch fehlenden Simulationsergebnissen

In den Diagonalelementen der Matrix finden sich die Beispiele für das arteigene Bombardement. Das bedeutet, dass die Ionenspezies, mit der die Glasprobe beschossen wird, bereits als Bestandteil des Glases vorliegt. In diesem Fall kann durch die Auswertung des Rückseitenstroms die spezifische Leitfähigkeit des Glases bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden, woraus Aktivierungsenergie und Diffusionskoeffizient berechnet werden können. Die gleiche Information liefert auch die Impedanzspektroskopie an den reinen Gläsern. Dieser aus der Impedanzspektroskopie erhaltene Diffusionskoeffizient wurde für die Simulationen als Wert für die Diffusion des beispielsweise Natriumions in reinem CaXNa Glas verwendet. Allerdings liefert das arteigene

Ionenbombardement kein verwertbares Tiefenprofil, denn es kann natürlich nicht zwischen den bereits vorhandenen und den eingebrachten Alkaliionen unterschieden werden.

An diesem Punkt zeigt sich der große Vorteil des artfremden Bombardements. Hier wird eine Glasprobe mit Alkaliionen bombardiert, die nicht schon als Bestandteil des Glases vorliegen. Dies entspricht in Tabelle 4.7 allen Elementen, die nicht auf der Diagonale liegen. Darunter finden sich mit einem Kreis markiert die BIIT-Experimente, deren Tiefenprofile im Rahmen dieser Arbeit besprochen und simuliert wurden. Diese Experimente ermöglichen den Zugang zu konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, die Aufschluss über den Mischalkaliefekt liefern können. Dies ist mit Impedanzspektroskopie oder arteigenem Bombardement allein nicht möglich.

Ein Vergleich dieser Konzentrationsabhängigkeit ist in Abbildung 4.51 für ein Ca30Na-Glas gezeigt. Für die Konzentrationsabhängigkeit vom Na^+ -Diffusionskoeffizienten innerhalb eines Ca30Na-Glases ergibt sich ein anderer Verlauf, je nachdem, ob die Probe mit Kalium-, Rubidium- oder Caesiumionen bestrahlt wurde.

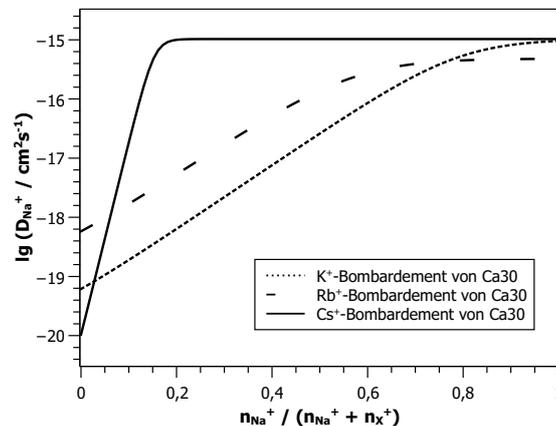


Abb. 4.51: Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit vom Na^+ -Diffusionskoeffizienten für verschiedene Bombardement-Experimente.

Es ist zu erkennen, dass bei größeren Ionen, die als Bombardement-Spezies verwendet werden, erst ein größerer vorhandener Anteil die Diffusion des Natriumions merklich beeinflusst. Bei Caesium ist dies erst bei einem Anteil von 80% der Fall dann aber verkleinert sich der Diffusionskoeffizient von Natrium rasch um etwa fünf Größenordnungen. Bei Rubidium setzt die Beeinflussung schon bei einem Anteil von etwa 30% ein, beim Bombardement mit Kalium bereits bei etwa 10%. Möglicherweise ist das Kaliumion dem Natriumion von den genannten am ähnlichsten, daher ist eventuell schon bei geringen Mengen eine Beeinflussung zu bemerken.

Nach *Kirchheim et. al.* bestimmen drei Effekte die Ionenmobilität: (i) die direkten *Coulomb*-Wechselwirkungen zwischen Alkali-Kation und NBO, (ii) die breite Energieverteilung der Funktionsstellen der Kationen in der Potentiallandschaft des Glases, (iii) die Packungsdichte des Netzwerks.^[120] Der Mischalkaliefekt führt zu einer Abnahme der Gleichstromleitfähigkeit von mehreren Größenordnungen, wenn zwei binäre Gläser gemischt werden. Er kann beschrieben

werden durch ein Zusammenspiel zwischen der Netzwerkveränderung, die durch Ionen unterschiedlicher Größe hervorgerufen werden, und der Energieverteilung der funktionellen Stellen, wobei die Stellen mit niedriger Energie eher von kleineren Kationen besetzt werden.^[117] Ist das größere Kation in der Minderheit, so wird seine Beweglichkeit dadurch reduziert, dass es sich durch ein enges Glasnetzwerk kämpfen muss, dessen Porengröße von dem kleineren Kation vorgegeben wurde. Ist das kleinere Kation in der Minderheit, kann es nicht unbedingt von der größeren Porengröße, vorgegeben durch das größere Kation, profitieren. Seine Beweglichkeit ist reduziert, da es sich bevorzugt in den Niedrig-Energietälern der Potentiallandschaft befindet und eine höhere Aktivierungsenergie aufweist.

Ergänzend dazu beschreibt *Mehrer* den Mischalkaliefekt und dessen Auswirkungen genauer: Wenn der Gehalt zweier Alkaliionen im Glas konstant bleibt, aber ihr Verhältnis variiert wird, so durchläuft die Leitfähigkeit des Glases ein Minimum.^[121] Er konnte ebenfalls in seinen Experimenten feststellen, dass das in der Minderheit vorliegende Ion eine geringere Beweglichkeit besitzt, besonders wenn sich die Ionengröße stark unterscheidet.

Es stellt sich allerdings die Frage, ob die Theorien von *Kirchheim* über den Mischalkaliefekt ohne Weiteres auf die BIIT-Experimente angewendet werden kann. Bei *Kirchheim* wurde der Mischalkaliefekt an binären und ternären Glassystemen untersucht, bei denen alle Ionen schon zu Beginn im Glas vorlagen. Das Glas wurde in der entsprechenden Zusammensetzung synthetisiert. Für die BIIT-Experimente wird ein Glas synthetisiert, bei dem nur ein Alkaliion vorliegt. Das zweite mobile Alkalikation wird erst durch den Beschuss mit einer Ionenquelle eingebracht. Zudem wird bei beiden Experimentvariationen die Mobilität der Calciumkationen vernachlässigt.

Bislang ebenfalls ungeklärt ist die Frage, wohin die im Glas befindlichen Alkaliionen von der Bombardement-Spezies verdrängt werden. Möglich wäre eine Anreicherung dieser Ionen an der Glasrückseite, wo die Probe auf die Kupferelektrode aufgebracht ist. Eine Analyse der Glasrückseite war bisher jedoch nicht möglich, da das Glas so auf der Elektrode angebracht ist, dass es nicht zerstörungsfrei wiederabgelöst werden kann. Mit ToF-SIMS war es nicht möglich, eine Tiefenprofilierung durch die gesamte Glasprobe (bis zu 800 μm) vorzunehmen.

Mit Hilfe von BIIT ist es nicht nur möglich, ein Diffusionsprofil in einer Probe zu generieren und so die Konzentrationsabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten genauer zu untersuchen. Durch das Einbringen von Fremdionen in ein Material und die gleichzeitige Verdrängung bereits vorhandener Spezies wird ebenfalls die Probenzusammensetzung geändert. Dieser Ionenaustausch ändert ebenfalls die Materialeigenschaften, welches ein wichtiger Prozess bei der Herstellung von nichtlinearen Wellenleitern^[122,123] oder der Materialhärtung^[124] darstellt.

Eine weitere Möglichkeit, die Zusammensetzung einer Probe direkt unterhalb der Oberfläche zu ändern, bietet der feldunterstützte Ionenaustausch (*field-assisted ion exchange*). Dabei wird ein dünner Metallfilm (z.B. Gold) auf ein Substrat (z.B. Glas oder SiO_2) aufgebracht, und unter erhöhter Temperatur ein elektrisches Feld angelegt.^[125,126] Dabei wird an den Metallfilm die Anode angelegt. Dadurch diffundiert das Metall in die Probe hinein, das Diffusionsprofil kann anschließend mit ToF-SIMS untersucht werden. Dabei entsteht im Falle eines Glassubstrats gleichzeitig eine an Alkaliionen verarmte Zone unterhalb des Metallfilms. Der feldgestützte Ionen-

austausch stellt im Bezug auf das Endergebnis quasi eine Kombination aus elektro-thermischer Polarisation und BIIT dar. Allerdings wird bei BIIT eine 1:1 Verdrängung erreicht, d.h. jedes eingebrachte Alkaliion verdrängt ein bereits vorhandenes. Beim feldgestützten Ionenaustausch hingegen ist die Menge an verarmten Alkaliionen deutlich größer als die Menge der eingebrachten Metallionen.^[127] Auch bei einem Ionenaustausch, der durch Einlegen eines Alkaliglasses in eine Salzschnmelze herbeigeführt wird, konnte gefunden werden, dass der Gesamtgehalt an Alkaliionen während des Austauschprozesses nicht gleich bleibt und damit nicht dem *Nernst-Planck*-Modell entspricht.^[128]

4.5 Tiefenprofilierung an Polymermembranen nach BIIT

Der Transport von Alkaliionen durch dünne Filme oder Membrane spielt eine große Rolle in unterschiedlichen Bereichen von Forschung und Technik, wie z.B. in der Sensorik oder in biologischen Membranen bei der Sinneswahrnehmung. Werden Ionen in ein Polymermaterial eingebracht, so entsteht ein makroskopisches elektrisches Feld an der Oberfläche. Dadurch entsteht ein sogenanntes Elektret, welches als Bauteil in einigen Mikrofonen eingesetzt wird (Elektretmikrofon).^[129]

Es konnten bereits 2008 und 2010 erfolgreiche BIIT-Experimente durch dünne freistehende PPX-Membrane durchgeführt werden.^[130,131] Hier soll nun der Kaliumionentransport durch einen dünnen PPX-Film untersucht werden. Der Polymerfilm, eigentlich ein Isolator, ist auf einer Kupferelektrode aufgebracht, an der der fließende Neutralisationsstrom gemessen werden kann, wie bereits bei den Bombardement-Experimenten der Gläser. Die BIIT-Experimente wurden von Susanne Schulze^[132] durchgeführt, die Simulationen der ToF-SIMS-Tiefenprofils auf der Basis der NPP-Gleichungen wurden von Dr. Martin Schäfer angefertigt.^[133] Zwei PPX-Filme mit einer Dicke von je 1,26 μm wurden mit Kaliumionen beschossen, die mit einer Repellerspannung von 15 V bzw. 150 V beschleunigt wurden. Nachdem der gemessene Rückseitenstrom einen konstanten Gleichgewichtswert erreicht hat, wird das Bombardement beendet. Dies war nach 70 h bzw. 95 h der Fall. Dabei wurden Ströme von 0,19 nA bzw. 2,18 nA gemessen. Anschließend wurde ein Tiefenprofil mittels ToF-SIMS aufgenommen. Dafür musste die Probe aus der Apparatur für das BIIT-Experiment entfernt werden, wobei die Probenoberfläche elektrisch neutralisiert wurde. Dabei bleibt der Konzentrationsgradient der Kaliumionen bestehen und kann theoretisch weiter durch das Material diffundieren. Der Diffusionskoeffizient von Kalium in PPX ist jedoch sehr klein und zwischen der Beendigung des BIIT-Experiments und der Tiefenprofilierung lagen weniger als 24 h, sodass davon ausgegangen wird, dass sich die Profile bis zu ihrer eigentlichen Messung nicht weiter geändert haben. In Abbildung 4.52 sind die Tiefenprofile der beiden bombardierten PPX-Proben gezeigt.

Das Kohlenstoffsignal repräsentiert die PPX-Schicht. Es bleibt über die gesamte Probendicke konstant, was ein Zeichen dafür ist, dass mit Hilfe des *Gorham*-Prozesses^[40] ein gleichmäßiger und homogener PPX-Film erzeugt werden kann. Für die Tiefenkalibrierung des Tiefenprofils wurde nicht wie bei den Glasproben die Kratertiefe gemessen. Die Filmdicke war bekannt und wurde mit

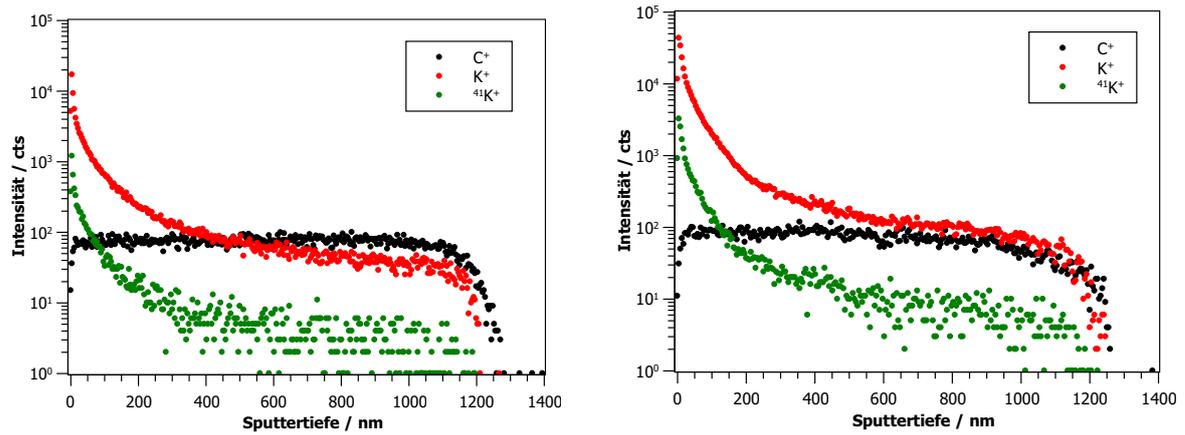


Abb. 4.52: Tiefenprofil eines mit K^+ -Ionen bombardierten PPX-Films. Die kinetische Energie der Ionen betrug 15 eV (links) bzw. 150 eV (rechts).

dem Abfall des Kohlenstoffsignals gleichgesetzt. Obwohl der PPX-Film auf einer Kupferelektrode aufgebracht ist, konnte dennoch kein Kupfersignal am Ende des Kohlenstoffsignals detektiert werden. Der Grund hierfür ist unklar, vermutlich sind Aufladungseffekte beim Wechsel vom Isolator PPX auf den Leiter Kupfer daran beteiligt.

Die beobachtete Kaliumionenverteilung zeigt ein klassisches Diffusionsprofil durch den PPX-Film. Es zeigt eine hohe Intensität direkt unter der Oberfläche und fällt innerhalb des Films auf ein hundertstel der ursprünglichen Intensität ab. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass das Kaliumprofil bei 150 eV eine deutlich höhere Intensität zeigt als bei 15 eV. Eigentlich ist ein quantifizierender Vergleich zweier ToF-SIMS-Profile aufgrund der Matrixeffekte nicht möglich. Messparameter wie der Strom der Analysekanone beeinflussen ebenfalls die Sekundärionenintensitäten. In diesem Fall handelt es sich jedoch um dieselbe Probenmatrix, außerdem befindet sich in beiden Messungen das Kohlenstoffsignal auf demselben Level, wodurch von sehr ähnlichen Messbedingungen ausgegangen werden kann. Daher kann diese semiquantitative Aussage getroffen werden.

Für die anschließenden numerischen Simulationen wurde zunächst ein konstanter Diffusionskoeffizient des Kaliums angenommen. Die Lösung der *Nernst-Planck-Poisson*-Gleichungen lieferten simulierte Tiefenprofile, die qualitativ gut mit den Messwerten übereinstimmten, denn sie zeigten dieselbe Form wie das gemessene Profil. Jedoch konnte das korrekte Verhältnis des Kaliumsignals zwischen Oberfläche und tief im Volumen nicht nachgebildet werden. Bei der Simulation des Ionentransports durch Gläser (Kap. 4.4) konnte, bedingt durch den Mischkalieffekt, ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient der Bombardement-Spezies formuliert werden, da das gleichzeitige Vorhandensein von ursprünglicher und fremder Ionenspezies Einfluss auf die Beweglichkeit nimmt. In dem Polymer PPX sind allerdings keine Alkaliionen zu Beginn des Bombardements vorhanden. Allerdings könnte das Eindringen der Kaliumionen das Material verändern, indem beispielsweise Ionenkanäle durch das Material blockiert oder geschaffen werden. In jedem Falle sollte der auslösende Effekt abhängig von der Kaliumionenkonzentration sein, weshalb in den weiteren Simulationen ein ortsabhängiger Diffusionskoeffizient angenommen wurde.

Der Diffusionskoeffizient wird mit folgender Gleichung beschrieben, wobei der Parameter z die Sputtertiefe darstellt:

$$D_{K^+} = D_0 \left(1 - k \cdot e^{-bz^2}\right) \quad (4.12)$$

Der Parameter D_0 wird so gewählt, dass der simulierte Ionenstrom mit dem gemessenen Rückseitenstrom übereinstimmt. Für das Bombardement bei 15 eV werden sehr gute Übereinstimmungen für die Parameter $D_0 = 8,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $k = 0,975$ und $b = 4$ gefunden, für das Bombardement bei 150 eV ergeben sich $D_0 = 4,45 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $k = 0,9988$ und $b = 5$. Die sehr gute Übereinstimmung der simulierten mit den experimentell ermittelten Tiefenprofilen ist in Abbildung 4.53 gezeigt. Für diesen Vergleich muss die willkürliche Einheit der y-Achse in eine Ionendichte umgewandelt werden, dafür wird ein Faktor von 5 Ionen pro μm^3 gefunden. In dieser Abbildung ist ebenfalls der Verlauf des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Tiefe zu sehen.

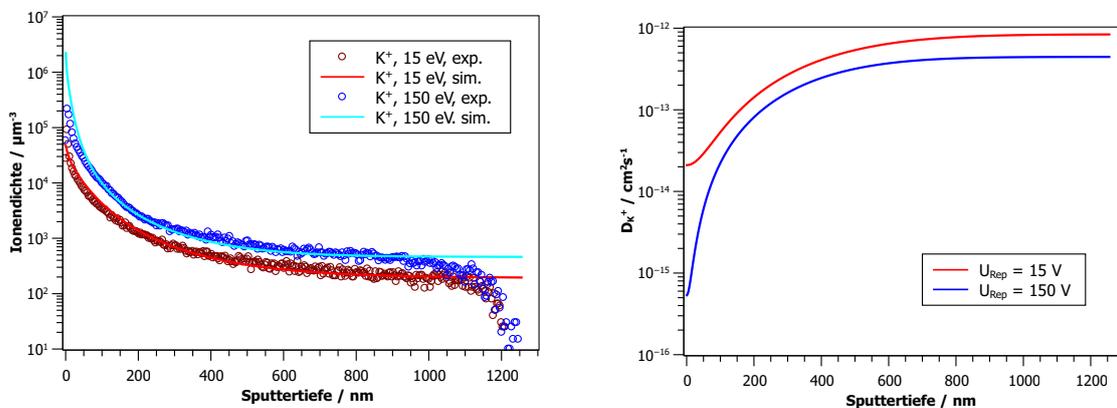


Abb. 4.53: links: Vergleich zwischen simulierten und experimentell ermitteltem Tiefenprofil zweier mit Kaliumionen bombardierter PPX-Filme mit unterschiedlicher kinetischer Energie. rechts: Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Kalium.

Die Ortsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist gleichbedeutend mit einer Konzentrationsabhängigkeit. Direkt unter der Probenoberfläche, wo die Konzentration der Kaliumionen am höchsten ist, verkleinert sich der Diffusionskoeffizient, was vermutlich wie bereits erwähnt auf blockierte Transportwege schließen lässt. Allerdings zeigen beide Kurven ein unterschiedlich starkes Abfallen des Diffusionskoeffizienten; während er sich im Falle des 15 V-Experiments etwa um den Faktor 40 unter der Oberfläche verringert, beträgt dieser Faktor im Falle einer Beschleunigungsspannung von 150 V bereits 1000.

Der größte Unterschied zwischen ionenleitenden Gläsern und Polymermembranen ist die Abwesenheit von mobilen Alkaliionen in der Membran vor Beginn des Experiments. Der bombardementinduzierte Ionenstrom durch Gläser wird hauptsächlich durch Migration bestimmt, während bei Membranen der Anteil der Diffusion eine größere Rolle als in Gläsern spielt. Daher wird der Ionenstrom in Polymermembranen oft als Elektrodifusion bezeichnet, welches eine Mischung aus Migration und Diffusion darstellt. Dieser Unterschied ist ebenfalls in der Aufzeichnung des

Rückseitenstroms zu erkennen. Im Falle des Glases steigt der Rückseitenstrom sofort nach Beginn des Experimentes langsam an, da bereits zu Beginn Ionen im Glas vorhanden sind. Im Gegensatz dazu sind in der Membran keine Ionen vorhanden, der Rückseitenstrom steigt erst nach einer kurzen Verzögerung von etwa 0,5 s nach Beginn des Beschusses an. Die unterschiedliche Ionenverteilung in beiden Materialien ist auch ein Grund für einen ungleichen Potentialabfall in der Probe. Durch das Bombardement lädt sich die Oberfläche des Glases ähnlich einem Kondensator auf, der Potentialabfall verläuft linear über die gesamte Glasprobe. Nur die Glasprobe zeigt ohmsches Verhalten. Im Fall der Polymermembran zeigen die Simulationen einen nicht-linearen Potentialabfall, dies spricht für eine Ionenverteilung in der Form eines typischen Diffusionsprofils.^[81] Ähnliche Ergebnisse zeigen auch Simulationen an Tiefenprofilen für spannungsgestützte Tracerdiffusion in oxidischen Festkörpern von *Fleig et. al.* Dort konnte gezeigt werden, dass selbst für hohe Felder der Migrationsterm in den Simulationen gegenüber der Diffusion vernachlässigt werden kann, wenn die Konzentration des Tracers gering ist.^[134]

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten mit Einsatz der ToF-SIMS Technik in Kombination mit anderen physikalisch-chemischen Methoden neue Erkenntnisse über die Vorgänge in ionenleitenden Gläsern erhalten werden.

Durch elektrothermische Polarisierung der verwendeten Na^+ -leitenden Gläser konnte eine Verarmungszone unter der Anode erzeugt werden. Mit Hilfe von Tiefenprofilierungen konnte die Dicke der Verarmungszone bestimmt und ihre Abhängigkeit von Polarisierungsspannung und Glaszusammensetzung ermittelt werden. Die Dicke der Verarmungszone steigt linear mit steigender Polarisierungsspannung an, ebenso mit dem Natriumgehalt des Glases. Eine Kombination der Impedanzspektroskopie während des Polarisierungsprozesses mit den ToF-SIMS-Tiefenprofilen lieferten exakte Werte für die Permittivität der Verarmungszone, die bisher näherungsweise mit der Permittivität des Volumens gleichgesetzt wurde. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Ca^{2+} -Ionen nicht wie bisher angenommen immobil sind, sondern ebenfalls zum Polarisierungsprozess und der Ausbildung der Verarmungszone beitragen. Dabei konnte ihre Beweglichkeit abgeschätzt werden, die um etwa sechs Größenordnungen geringer ist als die der Na^+ -Ionen. Während des Polarisierungsprozesses kommt es zur Ausbildung zweier Schichten unter der Anode, eine an Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen verarmte und eine neutrale Zone. Mit Hilfe von Depolarisierungsstrommessungen konnte die gespeicherte Ladung bestimmt werden. Ihre Abhängigkeit von der Polarisierungsspannung kann mit einer Potenzfunktion beschrieben werden. In Zukunft muss die Ladungsspeicherung in den Gläsern optimiert werden. Zur Zeit kann nur ein Bruchteil der gespeicherten Ladung wieder freigesetzt werden, hauptsächlich kommt es zu Verlusten durch Legierungsbildung der Na^+ -Ionen mit dem Elektrodenmaterial an der Kathode. Hier muss zukünftig auf nicht-blockierende Elektroden, z.B. aus einem Polymermaterial, zurückgegriffen werden.

Es folgten eine Reihe von Bioaktivitätsstudien an polarisierten Gläsern, die in SBF eingelegt wurden. Im Falle des bioresorbierbaren Ca30 Glases konnte gezeigt werden, dass die Polarisierung einen beschleunigenden Einfluss auf das Auflösungsverhalten des Glases hat, vermutlich auf Grund einer erhöhten Hydrophilie. Das bioaktive Glas 46S4 wurde nach Polarisierung und Einlegen in SBF mit REM und ToF-SIMS hinsichtlich der Ausbildung von knochenähnlichem Hydroxyapatit untersucht. Hierbei wurde aus den REM-Aufnahmen ersichtlich, dass das Wachstum an der Kathodenseite schneller voranschreitet als an der Anodenseite des polarisierten Glases. Gleichzeitig konnte aus den Tiefenprofilierungen an der Anodenseite des Glases festgestellt werden, dass die Natriumverarmungszone mit zunehmender Zeit in SBF verschwindet. Hierbei wäre es interessant, eine quantifizierbare Tiefenprofilierung z.B. mit XPS (Photoelektronenspektroskopie) in Kombination mit einem Sputtern der Oberfläche durchzuführen, um die genaue Zusammensetzung

der einzelnen Schichten zu erfahren. Die durchgeführte Bestimmung des Ca- und P-Gehalts erfolgte nur an der Oberfläche mit einem EDX-Detektor, wobei die Informationstiefe etwa 1 μm beträgt. Hier kann eine differenzierte Elementanalyse genaueren Aufschluss über die Bildung einer Hydroxyapatitschicht an der Oberfläche geben.

Mit Hilfe von BIIT-Experimenten (artfremder Ionentransport) konnte in einer Reihe von Calciumphosphatgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung sowie in dünnen PPX-Filmen ein Diffusionsprofil verschiedener Alkaliionen erzeugt und mit ToF-SIMS-Tiefenprofilierung sichtbar gemacht werden. Die bereits im Glas vorhandenen mobilen Ionen werden durch die Bombardement-spezies verdrängt. Durch eine anschließende numerische Simulation der experimentellen Daten auf der Basis der *Nernst-Planck-Poisson*-Gleichungen konnten nicht nur die Diffusionskoeffizienten der Alkaliionen bestimmt werden, sondern auch deren Konzentrationsabhängigkeit. Damit wurde eine Grundlage für die weiter Erforschung des Mischalkaliefekts in Gläsern geschaffen.

Um auch Tiefenprofile nach einem arteigenen Bombardement zu untersuchen, könnten auf isotopenreine Emitter oder Glassubstrate zurückgegriffen werden. Dadurch könnte zwischen eingedrunenem und ursprünglichem Alkaliion unterschieden werden. Allerdings ist bei den verwendeten Ansatzgrößen zu teuer, isotopenreine oder -angereicherte Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Alkaliionenemitter oder Glasproben zu verwenden.

Bislang noch nicht untersucht ist die Frage, wo sich die verdrängten Ionen aufhalten. Vermutlich häufen sie sich an der Glasrückseite an, aber es ist nicht geklärt, ob sie nicht auch in die Rückseitenelektrode hineindiffundieren. Mit ToF-SIMS war es nicht möglich, eine Tiefenprofilierung durch die gesamte Glasprobe (bis zu 800 μm) vorzunehmen. Dies könnte beispielsweise mit einem FIB-Schnitt (fokussierter Ionenstrahl) ermöglicht werden. Bei dünnen PPX-Filmen (ca. 400 nm) war es in weiteren Experimenten möglich, die gesamte Probe zu profilieren und eine Alkaliionanhäufung an der Grenzfläche zwischen Polymer und Rückseitenelektrode nachzuweisen.^[135] Zusätzlich müssen noch weitere Untersuchungen hinsichtlich der zusätzlichen dünnen Schicht auf der Glasoberfläche nach einem Bombardementexperiment durchgeführt werden. Hier könnte sich eine impedanzspektroskopische Messung nach vollendetem BIIT-Experiment anbieten.

Im Gegenzug könnte außerdem die elektrothermische Polarisation an Polymermembranen ausprobiert werden. *Xie et. al.* konnten 2012 zeigen, dass sich eine bei geringen Spannungen polarisierte Membran aus $\text{PSS}^-:\text{M}^+$ (Poly-4-styrolsulfonat mit M^+ : Na^+ , Li^+ oder H^+) als vielversprechendes Energiespeichermedium erwies.^[136]

Zudem ist es bisher noch nicht gelungen, mit Hilfe der numerischen Simulationen auch die Tiefenprofile eines Polarisationsexperimentes zu berechnen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Arbeitsmittel

6.1.1 Chemikalien

Die zur Herstellung der Gläser und der SBF-Lösung verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tab. 6.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie		Reinheit	Hersteller
Calciumcarbonat	CaCO_3	p.a.	Sigma Aldrich
Calciumchlorid	CaCl_2	96,0%	Sigma Aldrich
Diammoniumhydrogenphosphat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	99,0%	Grüssing GmbH
Kaliumchlorid	KCl	$\geq 99,5\%$	Fluka BioChemica
Kaliumhydrogenphosphat	$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,0\%$	Sigma Aldrich
Magnesiumchlorid	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99,0%	Sigma Aldrich
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	99,5%	Merck KGaA
Natriumchlorid	NaCl	99,5%	Sigma Aldrich
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO_3	$\geq 99,7\%$	Sigma Aldrich
Natriumsulfat	Na_2SO_4	99,0%	Sigma Aldrich
Salzsäure, 1 M	HCl		Sigma Aldrich
Siliciumdioxid	SiO_2	p.a.	Fluka Analytical
Tris(hydroxymethyl)aminomethan	$(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$	$\geq 99,9\%$	Sigma Aldrich

6.1.2 Geräte

In dieser Arbeit wurden ausschließlich die in Tabelle 6.2 zusammengefassten Geräte verwendet.

Tab. 6.2: Verwendete Geräte.

Gerät	Spezifikation	Hersteller
Umlufttrockenschrank	Thermo Heraeus UT 6200	Heraeus
Hochtemperaturofen	Carbolite HFT 1700	Carbolite
Hochtemperaturofen	Nabertherm Controller P320	Nabertherm
Schneidemaschine	Accutom-5	Struers
Läpp-Maschine	Logitech PM5	Logitech
Poliermaschine	LaboPol-5	Struers
Sputter Coater	BAL-TEC SCD 005	BAL-TEC AG
pH-Meter	HI 221 pH/mV/°C	Hanna instruments
Impedanzspektroskopie	Alpha-A impedance analyzer	Novocontrol
elektrothermische Polarisierung	HVB 1000	Novocontrol
TSPC / TSDC	Keithley 6517A	Keithley
Brutschrank	BD 23	Binder
ToF-SIMS	ToF-SIMS ⁵	IONTOF
Profilometer	Sloan Dektak 3ST	Veeco Instruments

6.1.3 Bearbeitungssoftware

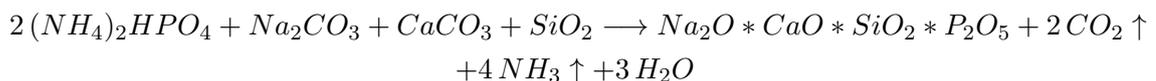
Die Aufzeichnung und Auswertung der Impedanzspektroskopie-Messdaten erfolgte mit dem Programm *WinDETA* Version 5.82 von *Novocontrol*. Für die Aufzeichnung und Auswertung der TSDC-Messdaten wurde das Programm *WinTSC* Version 1.4, ebenfalls von *Novocontrol*, verwendet. Die ToF-SIMS-Messungen und die Auswertung der Tiefenprofile wurde mit dem Programm *SurfaceLab 6.1* von *IONTOF* durchgeführt. Die Darstellung der Graphen erfolgte mit *QtiPlot*, Version 0.9.9-rc7. Alle Zeichnungen wurden mit *Inkscape*, Version 0.48, angefertigt.

Diese Arbeit wurde mit *LyX*, Version 2.0.3, verfasst.

6.2 Herstellung der Gläser

6.2.1 Darstellung von 46S4

Zusammensetzung: 46,4% SiO₂; 25,2% Na₂O; 25,2% CaO; 3,2% P₂O₅



Tab. 6.3: Einwaage für die Herstellung des 46S4.

Na ₂ CO ₃	M = 105,99 g mol ⁻¹	6,04 g
CaCO ₃	M = 100,09 g mol ⁻¹	5,71 g
SiO ₂	M = 60,10 g mol ⁻¹	6,29 g
(NH ₄) ₂ HPO ₄	M = 132,05 g mol ⁻¹	1,98 g

Die verwendeten Carbonate werden zuvor für mindestens 12 Stunden bei 120 °C in einem Trockenschrank *Thermo Heraeus UT 6200* der Firma *Heraeus* getrocknet, um Restwasser zu entfernen. Anschließend werden die oben genannten Mengen exakt eingewogen und in einem Achatmörser zerkleinert. Danach wird das Gemisch für 45 min in einer Mischmaschine homogenisiert, in einen Platintiegel gefüllt und mit einem Platindeckel abgedeckt. In einem Hochtemperaturofen (*Carbolite HFT 1700* der Firma *Carbolite*) wird das Gemisch zunächst auf 950 °C erhitzt, um das CO₂ aus den Carbonaten auszutreiben. Anschließend wird die Temperatur rasch auf 1350 °C erhöht und für 2 h gehalten. Die geschmolzene Glasmischung wird nun zügig in eine vorgeheizte Edelstahlform mit zylindrischen Ausstanzungen gegossen und in einem weiteren Ofen (*Nabertherm Controller P320* der Firma *Nabertherm*) für 10 h bei 450 °C getempert und danach bei ausgeschaltetem Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die entstandenen hellrosa Glaszylinder wurden mit einer Hochpräzisions-Diamantschneidemaschine (*Accutom-5* von *Struers*) in Scheiben von ca. 1 mm Dicke geschnitten. Beide Seiten der Glasscheiben wurden anschließend in der Läppingmaschine (*Logitech PM5* der Firma *Logitech*) plangeschliffen und danach mittels einer Poliermaschine, der *LaboPol-5* der Firma *Struers*, glatt poliert. Dabei wurden Polierplatten und dazugehörige Diamantpolierpasten der Firma *Struers* mit Korngrößen von 3 µm, 1 µm und 0,25 µm verwendet.

Es wurden beidseitig polierte Glasscheiben mit Dicken zwischen 500 und 800 µm und Durchmessern (je nach Gussform) zwischen 15 und 25 mm erhalten.

6.2.2 Darstellung von CaX

Zusammensetzung: X% CaO; (55-X)% Na₂O; 45% P₂O₅ mit X = 20, 30, 40, 50

Die Calciumphosphatgläser mit variierendem Calciumoxidgehalt werden sehr ähnlich zu dem 46S4 hergestellt. Die verwendeten Einwaagen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.



Tab. 6.4: Einwaage für die Herstellung der CaX-Gläser.

	Ca20	Ca30	Ca40	Ca50
Na ₂ CO ₃	5,94 g	4,13 g	2,48 g	0,83 g
CaCO ₃	3,20 g	4,68 g	6,24 g	7,80 g
(NH ₄) ₂ HPO ₄	18,53 g	18,53 g	18,53 g	18,53 g

Die Durchführung erfolgt analog zu der des 46S4 Glases. Die einzigen Unterschiede finden sich im Temperaturprofil des Ofens, wie in Abbildung 6.1 ersichtlich. Die CaX-Gläser werden für nur 1 h bei 1150 °C (1200 °C für Ca50) geschmolzen und nach dem Gießen bei nur 330 °C entspannt.

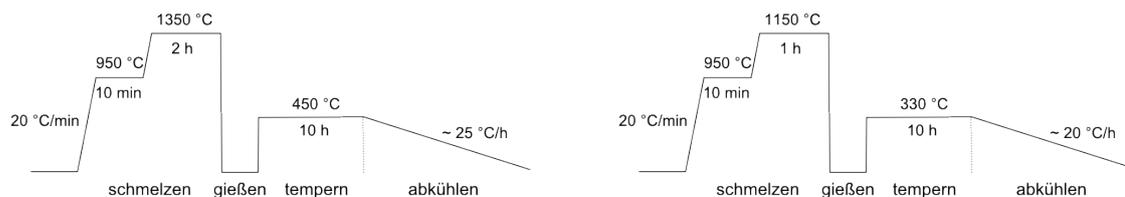


Abb. 6.1: Temperaturprofil des Hochofens zur Herstellung der Gläser 46S4 (links) und CaX (rechts).

6.3 Durchführung der Bioaktivitätsstudien

Für die Bioaktivitätsstudien wird eine SBF-Lösung benötigt. Diese stellt die Bedingungen für die Gläser im menschlichen Körper hinsichtlich Ionenkonzentration, pH-Wert und Temperatur nach. Die Herstellung der Lösung erfolgte gemäß der Literatur.^[13]

Zunächst wurden 750 mL entionisiertes Wasser auf 36,5 °C erhitzt und unter Rühren die in Tabelle 6.5 aufgeführten Chemikalien in der jeweiligen Menge zugegeben. Dabei wird genau die Reihenfolge der Tabelle eingehalten. Die Verbindungen mit dem Zusatz 'getrocknet' wurden vor ihrer Verwendung für 12 h bei 120 °C im Trockenschrank (*Thermo Heraeus UT 6200* der Firma *Heraeus*) getrocknet. Anschließend wurde die Lösung mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 7,4 eingestellt, die Überprüfung erfolgte mit dem pH-Meter *HI 221 pH/mV/°C* von *Hanna instruments*. Die fertige klare SBF-Lösung wurde mit entionisiertem Wasser auf 1 L aufgefüllt und bei 8 °C im Kühlschrank gelagert.

Tab. 6.5: Komponenten zur Herstellung der SBF-Lösung.

Nr.	Verbindung	Menge	Vorbehandlung
1	NaCl	7,996 g	
2	NaHCO ₃	0,350 g	getrocknet
3	KCl	0,224 g	
4	K ₂ HPO ₄ · 3 H ₂ O	0,228 g	
5	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,305 g	
6	HCl (1 M)	40,0 mL	
7	CaCl ₂	0,278 g	getrocknet
8	Na ₂ SO ₄	0,071 g	
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057 g	getrocknet

Für die Bioaktivitätsstudien musste zunächst die aufgedampfte Metallschicht (Platin oder Gold), die für die Polarisationsexperimente benötigt wurde, wieder von den Gläsern entfernt werden. Dafür wurde jede Seite des Glases für wenige Sekunden mit der Polierplatte mit der kleinsten Korngröße (0,25 µm) auf der Poliermaschine *LaboPol-5* der Firma *Struers* bearbeitet, bis die Metallschicht vollständig entfernt war.

Anschließend wurde das Glas in einen Probenhalter aus Teflon geklemmt und in ein Zentrifugenröhrchen (*Falcon[®] Tube*) mit SBF-Lösung überführt (Abb. 6.2). Der speziell für diese Funktion angefertigte Probenhalter berührt die Glasscheibe nur an der Kante und hält sie aufrecht in der SBF-Lösung, sodass beide Seiten gleichmäßig mit dieser in Kontakt kommen können. Das Zentrifugenröhrchen wurde danach für einen gewissen Zeitraum (3 h, 7 h, 10 h, 24 h und 72 h) bei 36,5 °C in einem Brutschrank *BD 23* der Firma *Binder* verwahrt.

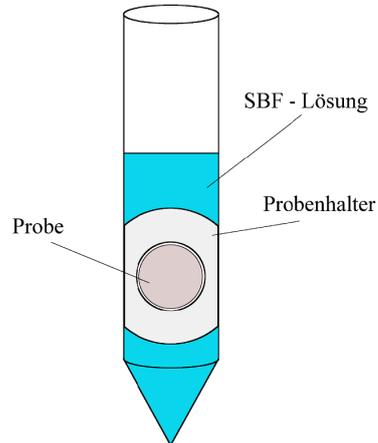


Abb. 6.2: Experimenteller Aufbau für die Durchführung der Bioaktivitätsstudien.

7 Literaturverzeichnis

- [1] D.R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*; CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [2] Evelyn Grünheid, Christian Fiedler, *Bevölkerungsentwicklung - Daten, Fakten, Trends zum demographischen Wandel*; Bundesinstitut für Bevölkerungsforschung, Wiesbaden, **2013**.
- [3] N.J. Coleman, J.W. Nicholson, *Education in Chemistry*, **2006**, *43*, 1–8.
- [4] L.L. Hench, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2006**, *17*, 967–978.
- [5] L.L. Hench, D.E. Day, W. Höland, V.M. Rheinberger, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2010**, *1*, 104–117.
- [6] *Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung*; Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Berlin, **2013**.
- [7] P. Padma Kumar, S. Yashonath, *J. Chem. Sci.*, **2006**, *118*, 135–154.
- [8] S. W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1991**, *74*, 1767–1784.
- [9] J.C. Mauro, A.J. Ellison, L.D. Pye, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2013**, *4*, 64–75.
- [10] D.E. Carlson, K.W. Hang, G.F. Stockdale, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1974**, *57*, 295–300.
- [11] M. Nakamura, K. Yamashita, *IEEE-TDEI*, **2012**, *19*, 1247–1252.
- [12] K. Yamashita, N. Oikawa, T. Umegaki, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2697–2700.
- [13] A. Obata, S. Nakamura, Y. Moriyoshi, K. Yamashita, *J. Biomed. Mat. Res. A*, **2003**, *67A*, 413–420.
- [14] Reimund Gerhard-Multhaupt, *Electrets*; Vols. 1 and 2, Laplacian Press, **2000**.
- [15] A.M. Belu, D.J. Graham, D.G. Castner, *Biomaterials*, **2003**, *24*, 3635–3653.
- [16] R.A. De Souza, M. Martin, *Bunsenmagazin*, **2006**, *5*, 109–120.
- [17] A. Bunde, K. Funke, M.D. Ingram, *Solid State Ionics*, **1998**, *105*, 1–13.
- [18] Eric Le Bourhis, *Glass: Mechanics and Technology*; Wiley-VCH Verlag, **2008**.
- [19] Horst Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*; Springer Verlag, **1988**.
- [20] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 3841–3851.
- [21] J. Bischoe, B.E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1938**, *21*, 287–293.
- [22] R.K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, *263&264*, 1–28.

- [23] U. Hoppe, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, *195*, 138–147.
- [24] E.A. Abou Neel, D.M. Pickup, S.P. Valappil, R.J. Newport, J.C. Knowles, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 690–701.
- [25] J.C. Dyre, P. Maass, B. Roling, D.L. Sidebottom, *Rep. Prog. Phys.*, **2009**, *72*, 046501.
- [26] Richard J.D. Tilley, *Understanding Solids - The science of materials*; John Wiley & Sons, **2008**.
- [27] A. Fick, *Ann. Phys.*, **1855**, *170*, 59–86.
- [28] R. Kniep, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 4765–4776.
- [29] Günter Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*; Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, **2001**.
- [30] Donglu Shi, Gengwei Jiang, *Introduction to Biomaterials*; World Scientific Publishing, Singapur, **2006**.
- [31] D. Carta, D.M. Pickup, J.C. Knowles, M.E. Smith, R.J. Newport, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2134–2140.
- [32] P.Y. Shih, S.W. Yung, T.S. Chin, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, *244*, 211–222.
- [33] J.C. Knowles, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2395–2401.
- [34] A. Samickannian, R. Venkatachalam, R. Nallaiyan, N.B. Abubakkar, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2011**, *3*, 222–234.
- [35] Min Wang, *Biomaterials and tissue engineering*; Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, **2004**.
- [36] M. Regina Filgueiras, F. La Torre, L. L. Hench, *J. Biomed. Mat. Res.*, **1993**, *27*, 445–453.
- [37] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, *J. Biomed. Mat. Res.*, **1990**, *24*, 721–734.
- [38] P. Hanefeld, F. Sittner, W. Ensinger, A. Greiner, *E-Polymers*, **2006**, *26*, 1–6.
- [39] M. Szwarc, *Polym. Eng. Sci.*, **1976**, *16*, 473–479.
- [40] W.F. Gorham, *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.*, **1966**, *4*, 3027–3039.
- [41] S. Schulze, M. Schäfer, A. Greiner, K.-M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 1481–1487.
- [42] R. MacKinnon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4265–4277.
- [43] D. Ende, K.-M. Mangold, *Chem. unserer Zeit*, **1993**, *3*, 134–140.
- [44] K. Funke, *Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie: Impedanzspektroskopie*; Institut für Physikalische Chemie, Münster, **2002**.
- [45] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG; *Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System*, 10 , **2005**.

- [46] R. Chen, *J. Mater. Sci.*, **1976**, *11*, 1521–1541.
- [47] C.-M. Hong, D.E. Day, *J. Mater.*, **1979**, *14*, 2493–2499.
- [48] T. Nedetzka, M. Reichle, A. Mayer, H. Vogel, *J. Phys. Chem.-US*, **1970**, *13*, 2652–2658.
- [49] C.R. Mariappan, B. Roling, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 671–677.
- [50] C.R. Mariappan, B. Roling, *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**, *356*, 720–724.
- [51] M. Schäfer, K. Lange, N. Rohman, A. Schlemmer, H. Staesche, B. Roling, K.-M. Weitzel; On the transport of potassium ions through borosilicate glass; In *International Conference on Solid Dielectrics*, 2010.
- [52] T. Kolling, A. Schlemmer, C. Pietzonka, B. Harbrecht, K.-M. Weitzel, *J. Appl. Phys.*, **2010**, *107*, 014105.
- [53] P.V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling, K.-M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 20123–20128.
- [54] A. Benninghoven, *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 1075–1096.
- [55] R.F.K. Herzog, F.P. Viehböck, *Phys. Rev.*, **1949**, *76*, 855–856.
- [56] A. Benninghoven, *Surf. Interface Anal.*, **2011**, *43*, 2–11.
- [57] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **1969**, *184*, 383–416.
- [58] R.A. De Souza, M. Martin, *MRS Bull.*, **2009**, *34*, 907–914.
- [59] Y. Sugiyama, M. Oi; Liquid metal ion source and method for measuring flow impedance of liquid metal ion source, **2002**.
- [60] B.S. Cho, H.J. Oh, H.S. Uhm, S.O. Kang, C. Kim, Y. Choi, E.H. Choi, *Curr. Appl. Phys.*, **2011**, *11*, 172–176.
- [61] ION-TOF GmbH Münster; *ToF-SIMS help, Surface Lab 6.1*, **2010**.
- [62] K. Wittmaack, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, *203-204*, 20–26.
- [63] S. Hofmann, *Surf. Interface Anal.*, **1980**, *2*, 148–160.
- [64] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, *Atom. Data Nucl. Data*, **1984**, *31*, 1–80.
- [65] Y. Yamamura, N. Matsunabi, N. Itoh, *Radiat. Eff.*, **1983**, *71*, 65–86.
- [66] Y. Yamamura, H. Tawara, *Atom. Data Nucl. Data*, **1996**, *62*, 149–253.
- [67] Z. He, G. Borchhardt, W. Wegener, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **1994**, *348*, 264–268.
- [68] L. van Vaeck, A. Adriaens, R. Gijbels, *Mass Spectrom. Rev.*, **1999**, *18*, 1–47.
- [69] T. Stephan, J. Zehnpfennig, A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1994**, *12*, 405–410.
- [70] F.M. Green, I.S. Gilmore, M.P. Seah, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2006**, *17*, 514–523.
- [71] A. Adriaens, L. van Vaeck, F. Adams, *Mass Spectrom. Rev.*, **1999**, *18*, 48–81.

- [72] L.A. McDonnell, R.M.A. Heeren, *Mass Spectrom. Rev.*, **2007**, *26*, 606–643.
- [73] <http://www.tascon.eu/media/de/Praxis/Analysetechniken/ToF-SIMS.de>, **18.09.2013**.
- [74] David McPhail, Mark Dowsett, *Surface Analysis - The Principal Techniques, 2nd Edition*; John Wiley & Sons, **2009**.
- [75] Skript zum physikalisch-chemischen Praktikum, *Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)*; Institut für Physikalische Chemie, Münster, **2013**.
- [76] P.R. Boudewijn, H.W.P. Akerboom, M.N.C. Kempeners, *Spectrochim. Acta*, **1984**, *39B*, 1567–1571.
- [77] P.A.W. van der Heide, *Nucl. Instr. Meth. B*, **2002**, *194*, 489–502.
- [78] P.A.W. van der Heide, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, 6456–6458.
- [79] M.G. Dowsett et. al., *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, *203-204*, 363–366.
- [80] W. Vandervorst, F.R. Shepherd, *Appl. of Surf. Sci.*, **1985**, *21*, 230–242.
- [81] M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 20112–20122.
- [82] Johannes Martin; *Bombardement Induzierter Ionentransport - Eine Untersuchung von alkaliionenleitenden Phosphatgläsern*; Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [83] A. Bunde, M.D. Ingram, P. Maass, *J. Non-Cryst. Solids*, **1994**, *172-174*, 1222–1236.
- [84] J. Martin, D. Budina, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, **2013**, Seiten 1095–1098.
- [85] Johannes Martin; *unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Doktorarbeit*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg.
- [86] B. Roling, *Phys. Chem. Glasses*, **1999**, *41*, 216–219.
- [87] Erwin Riedel, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage; de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [88] A. Maheswaran, G. Hirankumar, S. Karthickprabhu, R.S. Daries Bella, *J. Alloy. Compd.*, **2012**, *532*, 86–91.
- [89] O.L. Anderson, D.A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1954**, *37*, 573–580.
- [90] A. Doi, T. Miwa, A. Mizuike, *J. Mater. Sci.*, **1985**, *20*, 1787–1793.
- [91] S. Kim, J. Fleig, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 2268–2273.
- [92] C.R. Mariappan, D.M. Yunos, A.R. Boccaccini, B. Roling, *Acta Biomater.*, **2009**, *5*, 1274–1283.
- [93] J. Zakel, V. Heddinga, S.O. Steinmüller, B. Roling, *Solid State Ionics*, **2013**, *237*, 46–49.
- [94] D.O. Rayleigh, *Czech. J. Phys.*, **1974**, *24*, 705–706.
- [95] H. Qiao, T. Nohira, Y. Ito, *Electrochim. Acta*, **2002**, *47*, 4543–4549.
- [96] K. Takizawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1978**, *61*, 475–478.

- [97] Marco Balabajew; *Reversibilität der elektrothermischen Polarisation von Gläsern mit Gold- und Platinelektroden*; Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [98] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*, 6634–6640.
- [99] S. Krivec, M. Buchmayr, T. Detzel, M. Nelhiebel, H. Hutter, *Surf. Interface Anal.*, **2010**, *42*, 886–890.
- [100] S. Krivec, T. Detzel, M. Buchmayr, H. Hutter, *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, *257*, 25–32.
- [101] P. Lehuede, J.L. Barton, A. Dupain; Electrolysis of soda-lime glass with blocking electrodes: Sims study and electrical transport in the anodic layer; In *International congress on glass*, 1989.
- [102] Patrice Lehuédé, *Persönliche Mitteilung*; Centre de recherche et de restauration des musées de France, **Oktober 2013**.
- [103] M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima, F. Watari, *Biomaterials*, **1998**, *19*, 2277–2284.
- [104] I. Ahmed, M.P. Lewis, S.N. Nazhat, J.C. Knowles, *J. Biomater. Appl.*, **2005**, *20*, 65–80.
- [105] H.B. Lu, C.T. Campell, D.J. Graham, B.D. Ratner, *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 2886–2894.
- [106] C. Lindahl, P. Borchardt, J. Lausmaa, W. Xei, H. Engqvist, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2010**, *21*, 2743–2749.
- [107] M. Vallet-Regi, A. Rámila, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 961–965.
- [108] C. Eriksson, K. Börner, H. Nygren, K. Ohlson, U. Bexell, N. Billerdahl, M. Johansson, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, 6757–6760.
- [109] P. Fielitz, G. Borchardt, *Solid State Ionics*, **2001**, *144*, 71–80.
- [110] M.A. Nogueira, W.B. Ferraz, A.C.S. Sabioni, *Int. J. Mater. Res.*, **2003**, *6*, 167–171.
- [111] R.A. De Souza, J. Zehnpfennig, M. Martin, J. Maier, *Solid State Ionics*, **2005**, *176*, 1465–1471.
- [112] C. Zexian, H. Oechsner, *Nucl. Instr. Meth. B*, **2000**, *170*, 53–61.
- [113] L. Rossrucker, P.V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling, K.-M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.*, **2012**, *226*, 341–353.
- [114] Lisa Rossrucker; *Temperaturabhängigkeit des Kaliumionentransportes durch ionenleitende Gläser*; Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [115] Pramod V. Menezes; *unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Doktorarbeit*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg.
- [116] J. Zakel, P.V. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics*, **2013**, *242*, 20–25.
- [117] R. Kirchheim, D. Paulmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, *286*, 210–223.
- [118] D. Budina, J. Zakel, J. Martin, P. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.*, **2014**.

- [119] M.D. Ingram, B. Roling, *J. Phys.: Cond. Mat.*, **2003**, *15*, S1595–S1605.
- [120] R. Kirchheim, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, *272*, 85–102.
- [121] H. Mehrer, A.W. Imre, E. Tanguiep-Nijokep, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2008**, *106*, 012001.
- [122] B.R. West, P. Madasamy, N. Peyghambarian, S. Honkanen, *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, *347*, 18–26.
- [123] J.C. Knight, D.V. Skryabin, *Opt. Express*, **2007**, *15*, 15365–15376.
- [124] D. Käfer, M. He, J. Li, M.S. Pambianchi, J. Feng, J.C. Mauro, Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 3233–3238.
- [125] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas, C. Sada, *Solid State Ionics*, **2006**, *177*, 3151–3155.
- [126] S. Krivec, M. Buchmayr, T. Detzel, T. Froemling, J. Fleig, H. Hutter, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, *400*, 649–657.
- [127] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, S. Ali, C. Sada, A. Quaranta, *Mat. Sci. Eng. B*, **2008**, *149*, 195–199.
- [128] X. Guo, A.L. Pivovarov, M.M. Smedskjaer, M. Potuzak, J.C. Mauro, *J. Non-Cryst. Solids*, **2014**, *387*, 71–75.
- [129] R. Gerhard-Multhaupt, *IEEE TDEI*, **2002**, *9*, 850–859.
- [130] T. Kolling, E. Unger, S. Sun, K.-M. Weitzel, *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 4583–4586.
- [131] K. Schröck, S. Schulze, A. Schlemmer, K.-M. Weitzel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2010**, *43*, 025501.
- [132] Susanne Schulze; *Zeit- und energieaufgelöster Transport von Kaliumionen durch ultradünne Polymerfilme*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2014**.
- [133] S. Schulze, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *IEEE-TDEI*, **2012**, *19*, 1167–1174.
- [134] J. Fleig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 3144–3151.
- [135] Veronika Wesp; *unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Doktorarbeit*; Dissertation, Philipps-Universität Marburg.
- [136] X.N. Xie, Y. Wang, Q. Wang, K.P. Loh, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 76–81.

8 Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Julia Zakel

geboren am 22. August 1985 in Tübingen

Ausbildung

06/2005 Abitur am Gymnasium Nidda

10/2005 - 10/2010 Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg

02/2010 - 10/2010 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Seubert
Thema: Strategien zur Erfassung und Unterdrückung sekundärer Wechselwirkungen
in der Ionenchromatographie

12/2010 - 05/2014 Doktorarbeit in den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. Bernhard Roling und
Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel
Thema: Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels ToF-SIMS

Veröffentlichungen

- Potassium ion transport through poly-para-xylylene films
S. Schulze, J. Zakel, M. Schäfer and K.-M. Weitzel, *IEEE-TDEI*, **2012**, *19*, 1167-1174.
- Bombardment induced potassium ion transport through a sodium ion conductor: conductivities and diffusion profiles
L. Rossrucker, P.V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling and K.-M. Weitzel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **2012**, *226*, 341-353.
- Investigation of sodium ion depletion layers in electrothermally poled bioglasses by combining impedance spectroscopy with ToF-SIMS depth profiling
J. Zakel, V. Heddinga, S.O. Steinmüller and B. Roling, *Solid State Ionics*, **2013**, *237*, 46-49.
- Low energy bombardment induced cesium ion transport through a sodium ion conductor: concentration profiles and diffusion coefficients
J. Zakel, P.V. Menezes, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics*, **2013**, *242*, 20-25.

- Ionic conductivities of calcium-phosphate glasses
J. Martin, D. Budina, J. Zakel, M. Schäfer and K.-M. Weitzel, *Proceedings of the International Conference on Solid Dielectrics*, Bologna, **2013**, 1095-1098.
- Bombardment induced transport of Rb^+ through a K^+ conducting glass versus K^+ transport through a Rb^+ conducting glass
D. Budina, J. Zakel, J. Martin, P.V. Menezes, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **2014**, *228*, 609-627.
- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin-film cathodes on gold-coated stainless steel substrates: formation of interlayers and electrochemical properties
M. Gellert, K.I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, F. Rosciano, C. Yada, K. Volz, B. Roling, *Electrochimica Acta*, **2014**, *133*, 146-152.
- On the mechanism of field-induced mixed ionic-electronic transport during electro-thermal poling of glasses
J. Zakel, M. Balabajew, B. Roling, *Solid State Ionics*, eingereicht April 2014.

Vorträge

- Bombardment induced ion transport through glasses: conductivity measurements and diffusion profiles
L. Rossrucker, P.V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling, K.-M. Weitzel
SIMS Europe, September **2012**, Münster

Posterpräsentationen

- Comparative ToF-SIMS study on electro-thermally poled and ion bombarded glasses
J. Zakel, P.V. Menezes, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, B. Roling
Bunsentagung, Mai **2012**, Leipzig
Materialforschungstag Mittelhessen, Juli **2012**, Marburg
- Bombardment induced ion transport through polymer films: comparison of conductivity measurements and diffusion profiles
S. Schulze, J. Zakel, M. Schäfer, K.-M. Weitzel
SIMS Europe, September **2012**, Münster
AOFA, September **2012**, Soest

9 Anhang

TSDC-Messungen

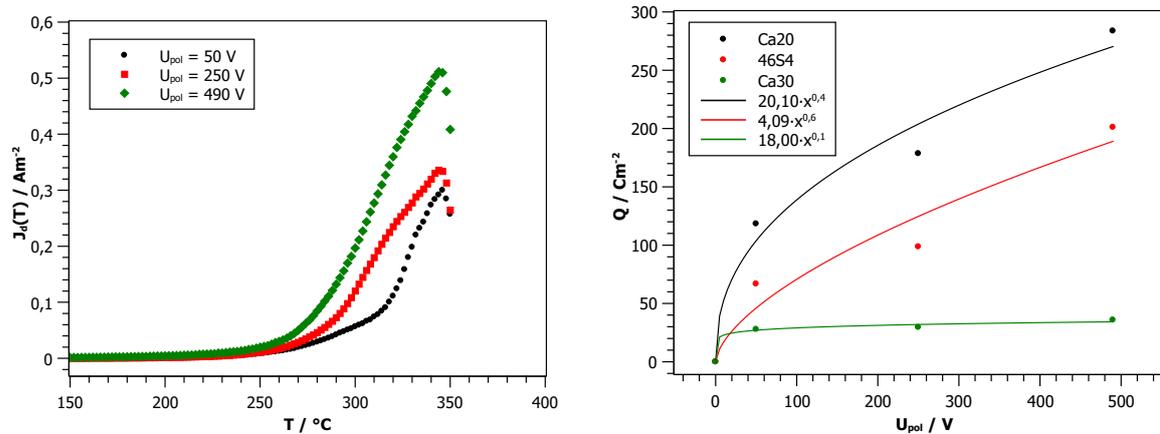


Abb. 9.1: links: TSDC-Messung von Ca20 bei drei verschiedenen Polarisationsspannungen. Die Heizrate für die Depolarisationsstrommessung betrug $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$. Über Integration konnten Ladungsmengen von $118,35 \text{ Cm}^{-2}$ (50 V), $178,56 \text{ Cm}^{-2}$ (250 V) und $283,70 \text{ Cm}^{-2}$ (490 V) ermittelt werden. rechts: Auftragung der gespeicherten Ladung gegen die Polarisationsspannung im Vergleich zu Ca30 und 46S4.

Impedanzspektren während elektrothermischer Polarisation

46S4

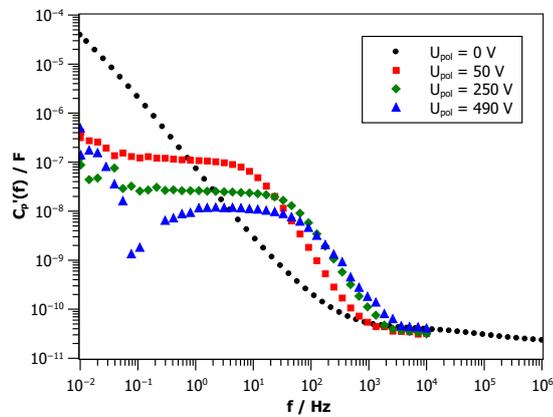


Abb. 9.2: Kapazitätsspektren von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 200$ °C, $t_{pol} = 90$ min) bei verschiedenen Polarisationsspannungen.

CaX

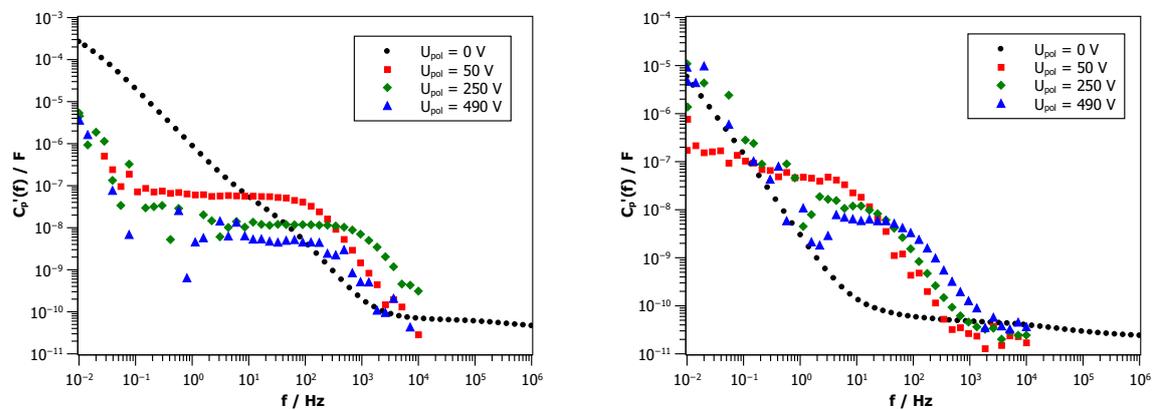


Abb. 9.3: Kapazitätsspektren von Ca20 (links) und Ca30 (rechts) nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240$ °C, $t_{pol} = 90$ min) bei verschiedenen Polarisationsspannungen.

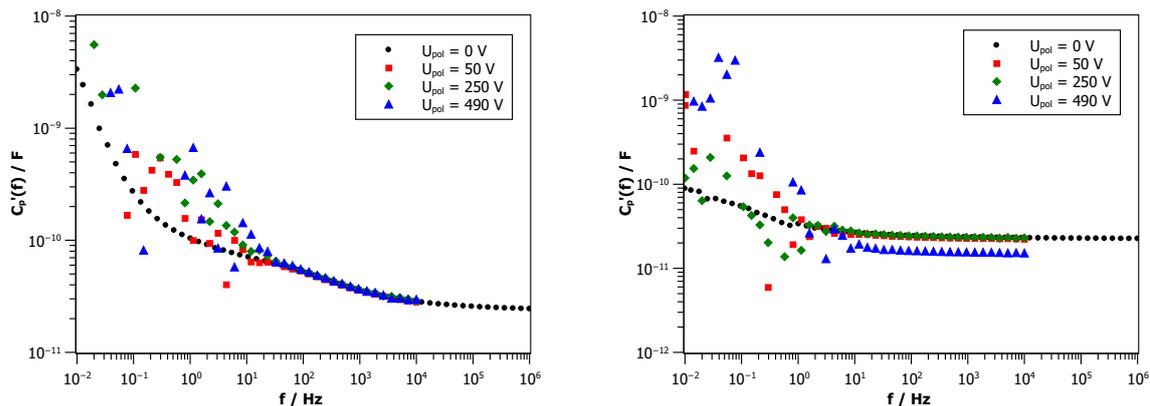


Abb. 9.4: Kapazitätsspektren von Ca40 (links) und Ca50 (rechts) nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$) bei verschiedenen Polarisationsspannungen.

Ca20A

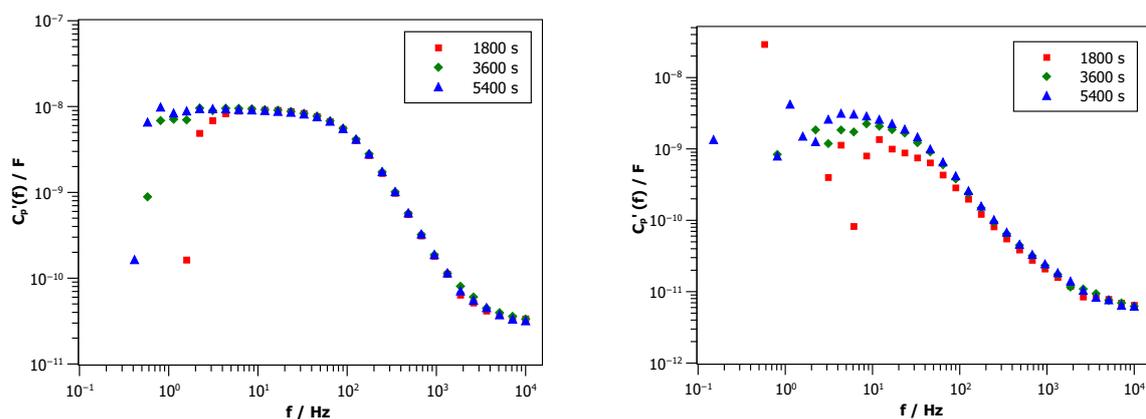


Abb. 9.5: Kapazitätsspektren von Ca20K (links) und Ca20Rb (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten der Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $U_{pol} = 250\text{ V}$).

Ca30A

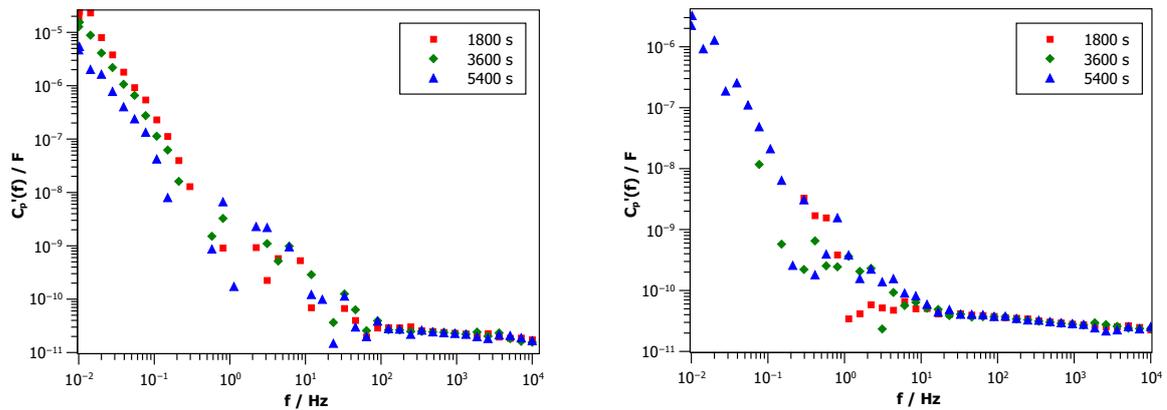


Abb. 9.6: Kapazitätsspektren von Ca30K (links) und Ca30Rb (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten der Polarisation ($T_{pol} = 240$ °C, $U_{pol} = 250$ V).

ToF-SIMS-Tiefenprofile unter der Anode bei verschiedenen Polarisationsspannungen und Gläsern

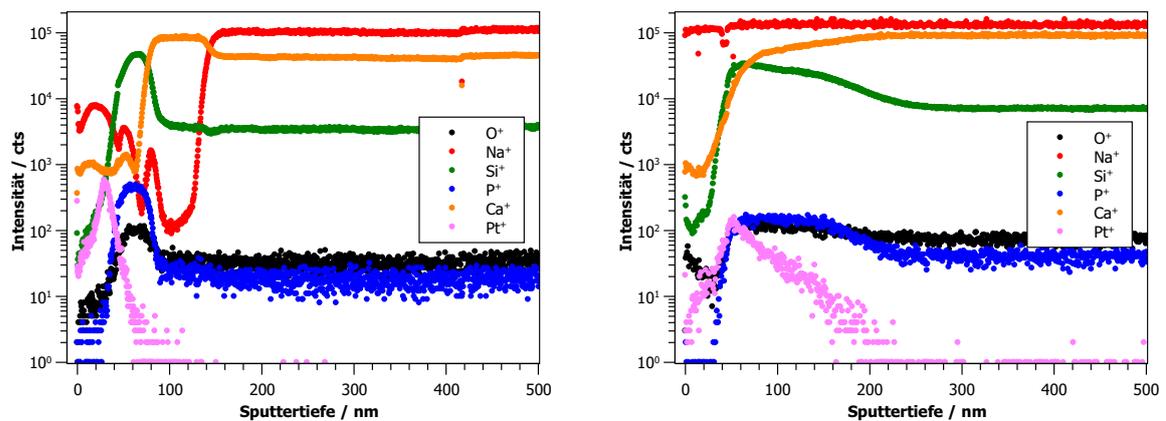


Abb. 9.7: ToF-SIMS-Tiefenprofil von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 50$ V, $T_{pol} = 200$ °C, $t_{pol} = 90$ min). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

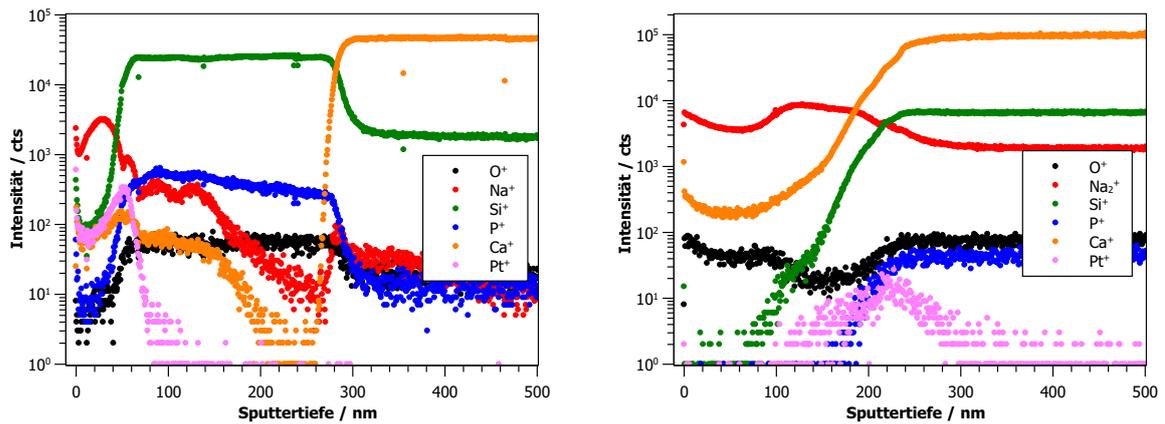


Abb. 9.8: ToF-SIMS-Tiefenprofil von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 490$ V, $T_{pol} = 200$ °C, $t_{pol} = 90$ min). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

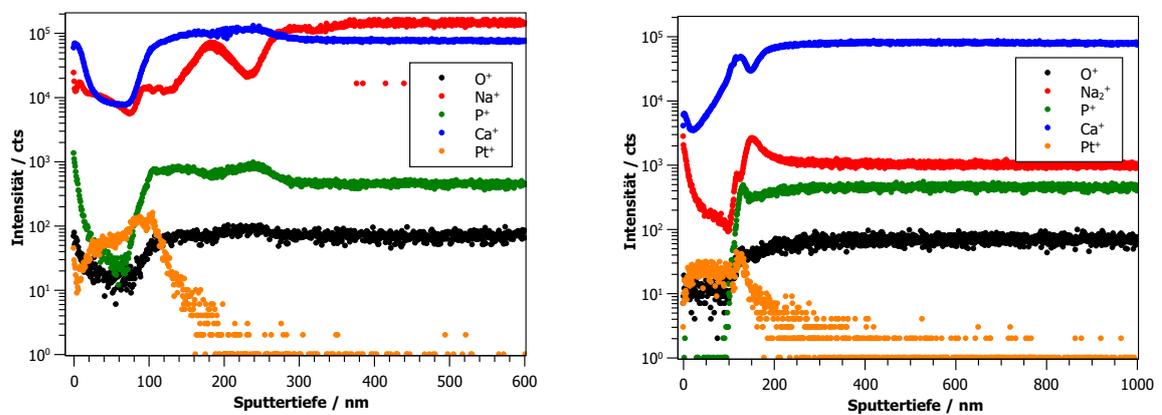


Abb. 9.9: ToF-SIMS-Tiefenprofil von Ca30 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 50$ V, $T_{pol} = 240$ °C, $t_{pol} = 90$ min). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.

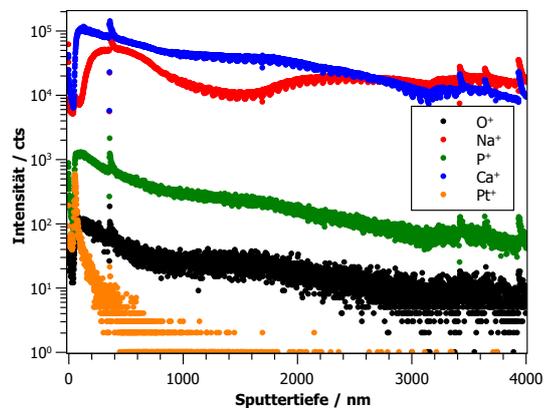


Abb. 9.10: ToF-SIMS-Tiefenprofil unter der Anode von Ca30 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 490$ V, $T_{pol} = 240$ °C, $t_{pol} = 90$ min).

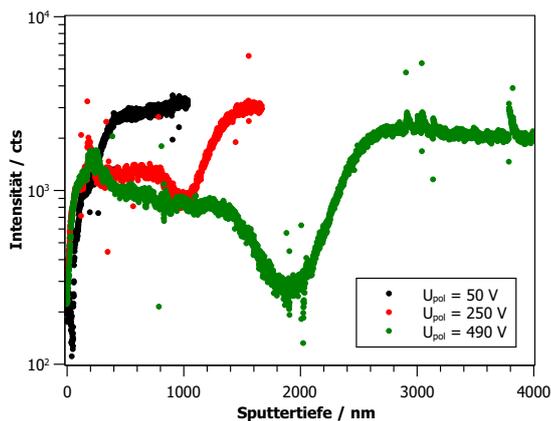


Abb. 9.11: Na-Tiefenprofil unter der Anode von Ca20 nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$).

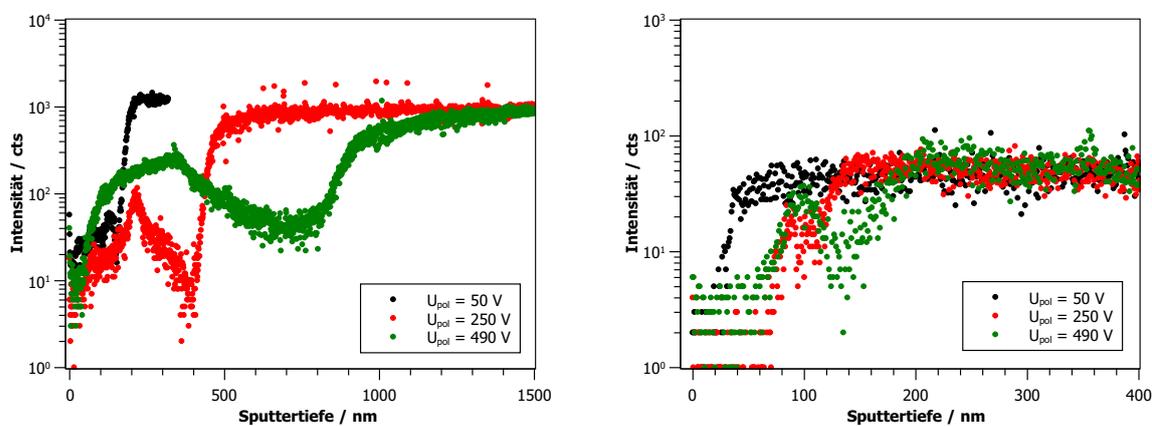


Abb. 9.12: Na-Tiefenprofil unter der Anode von Ca40 (links) und Ca50 (rechts) nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$).

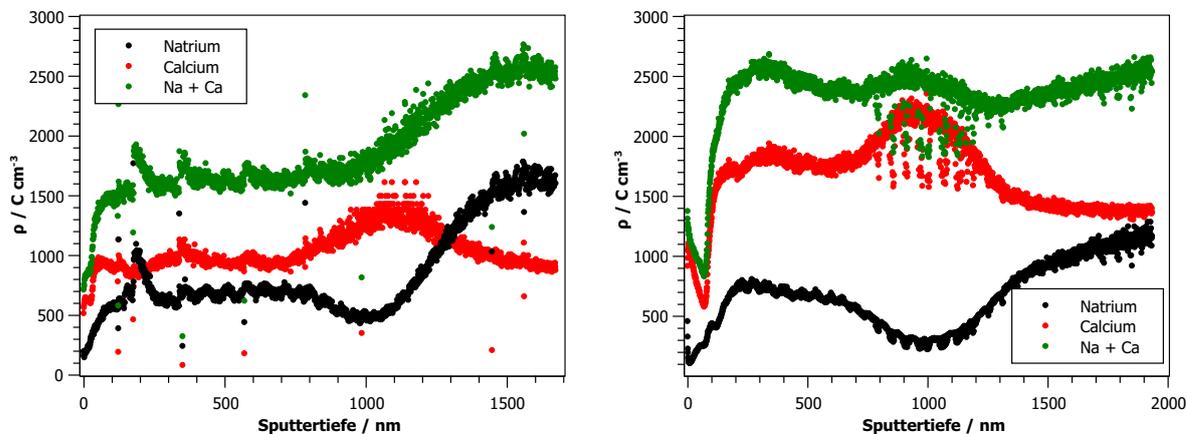


Abb. 9.13: Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 250 V polarisierten Ca20 (links) und Ca30 (rechts).

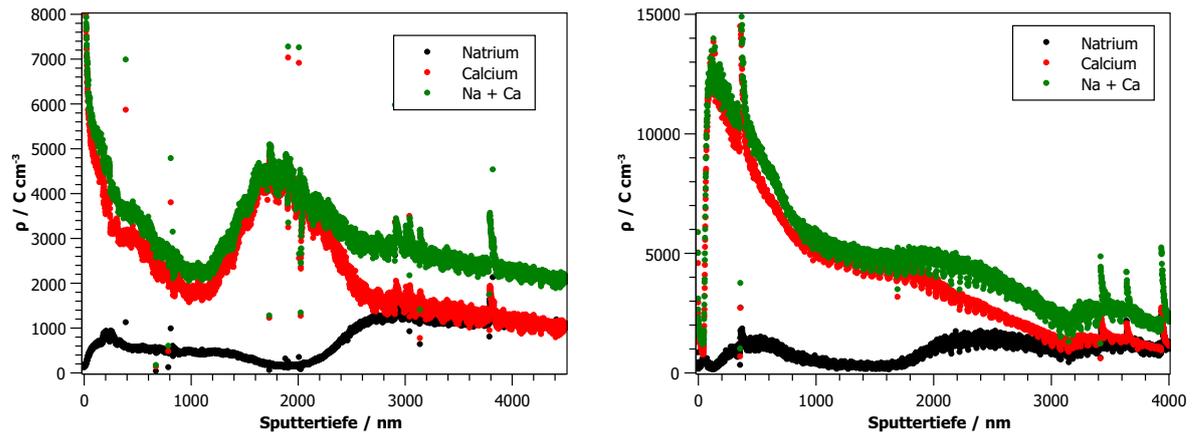


Abb. 9.14: Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 490 V polarisierten Ca20 (links) und Ca30 (rechts).

ToF-SIMS-Tiefenprofile nach Einlegen in SBF

1 h

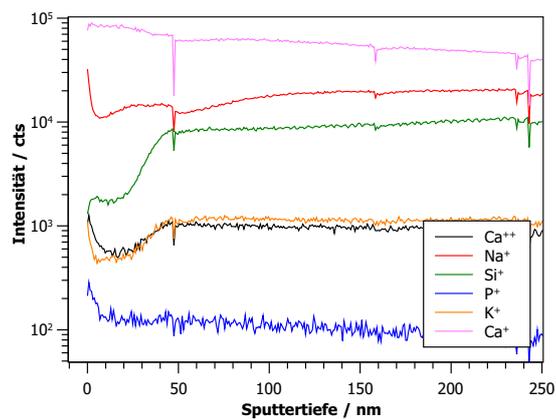


Abb. 9.15: Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 1 h.

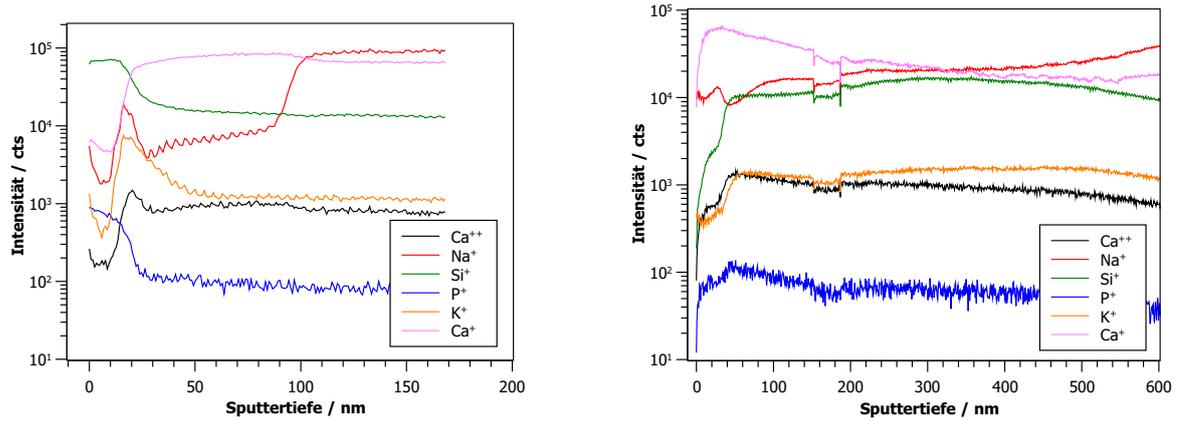


Abb. 9.16: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 1 h.

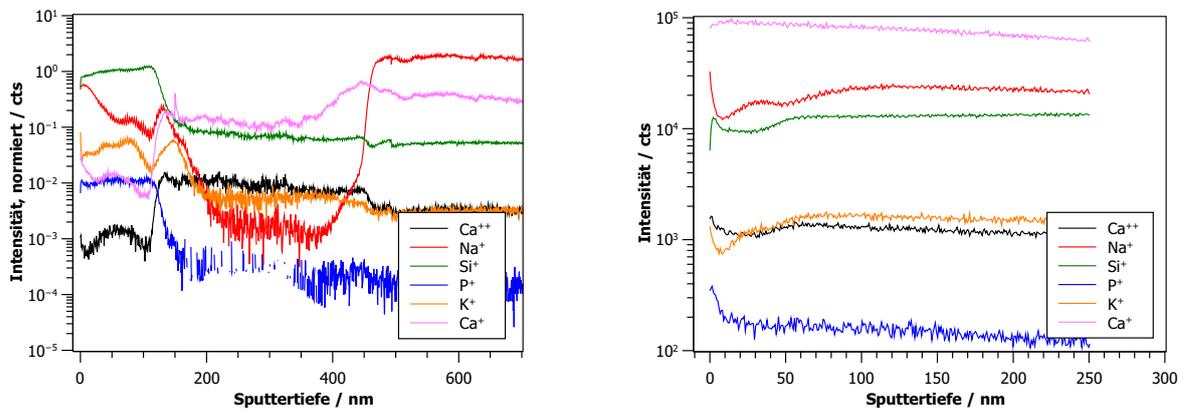


Abb. 9.17: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 1 h.

3 h

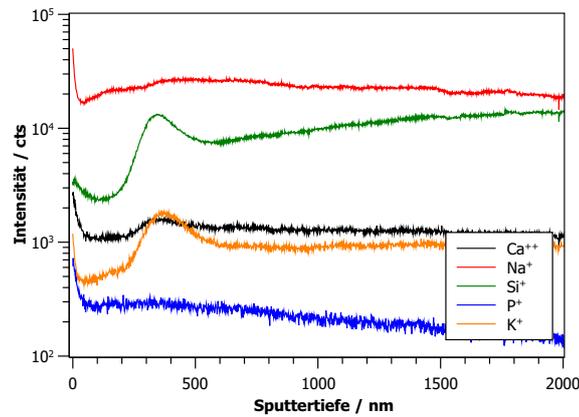


Abb. 9.18: Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 3 h.

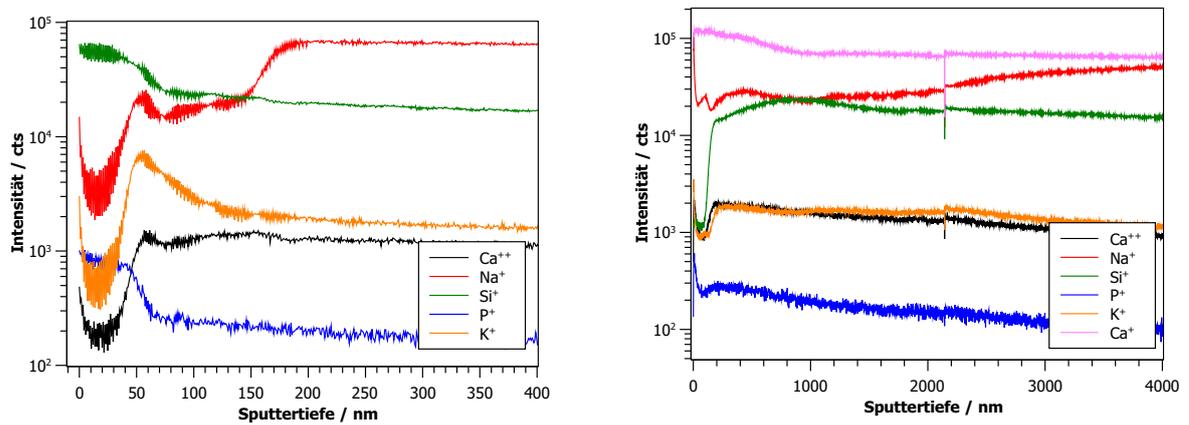


Abb. 9.19: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 3 h.

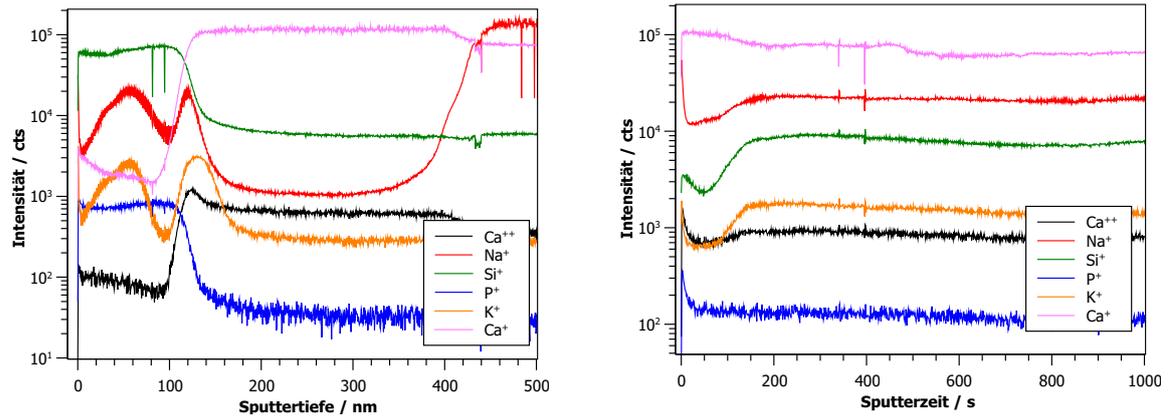


Abb. 9.20: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 3 h.

5 h

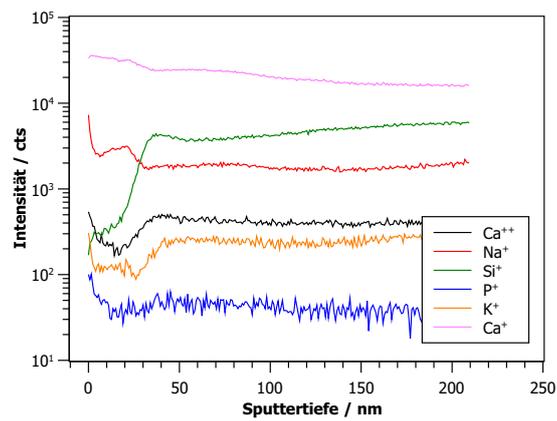


Abb. 9.21: Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 5 h.

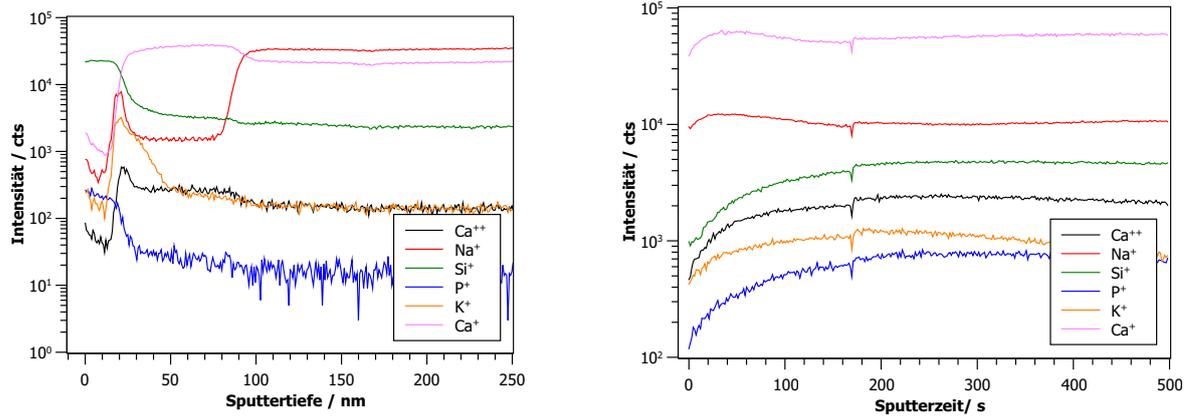


Abb. 9.22: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 5 h.

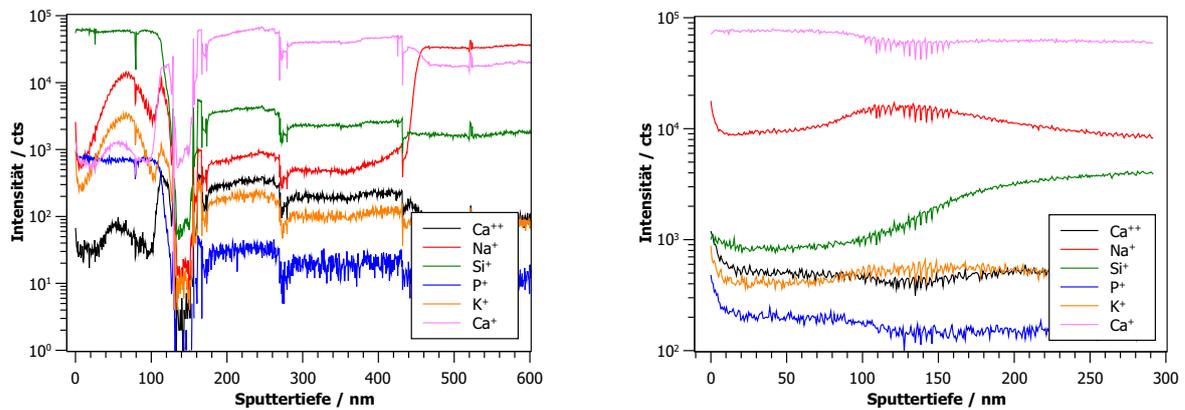


Abb. 9.23: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 5 h.

7 h

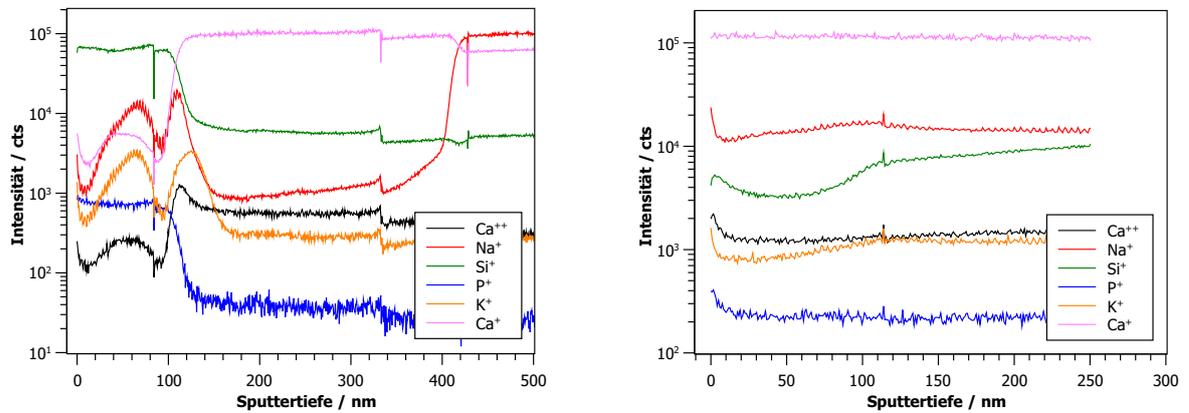


Abb. 9.24: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 7 h.

10 h

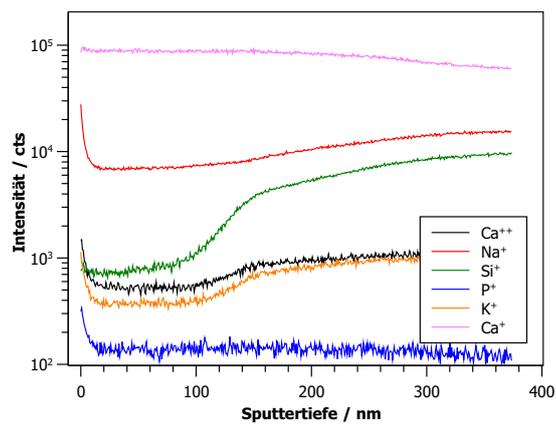


Abb. 9.25: Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 10 h.

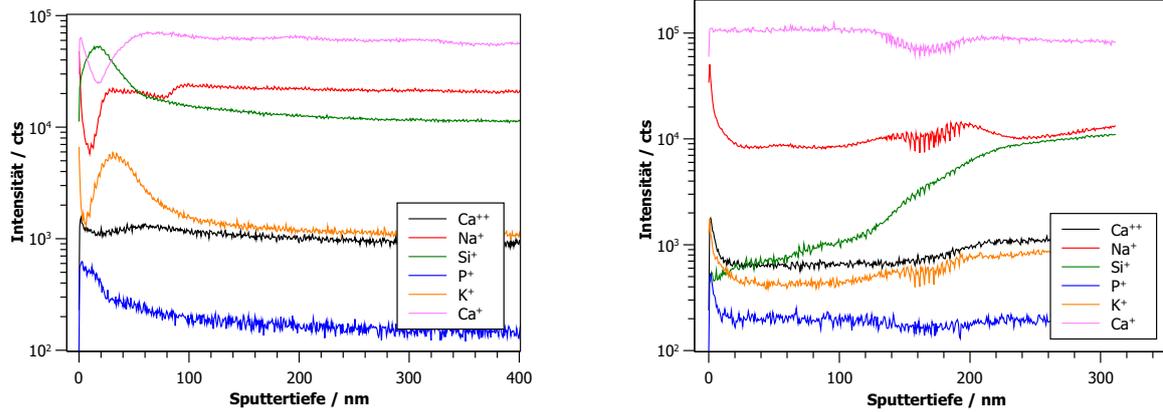


Abb. 9.26: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 10 h.

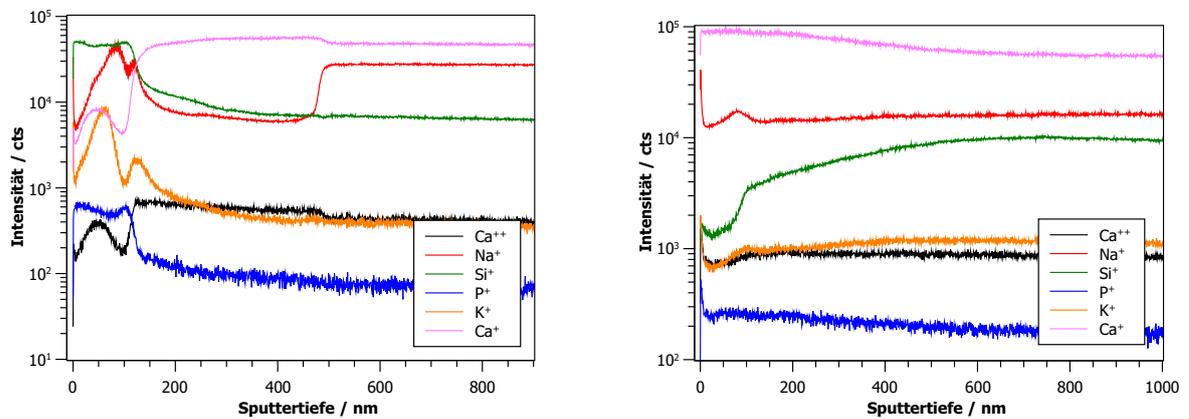


Abb. 9.27: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 10 h.

24 h

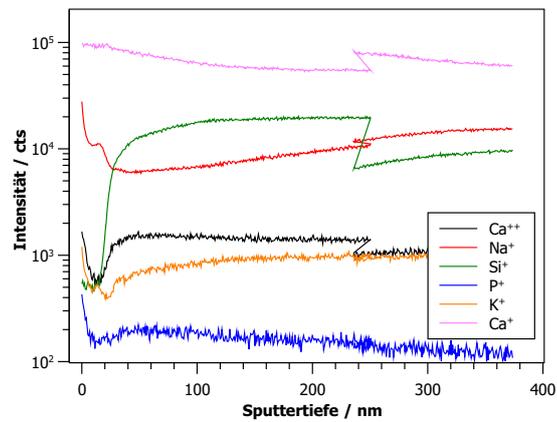


Abb. 9.28: Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 24 h.

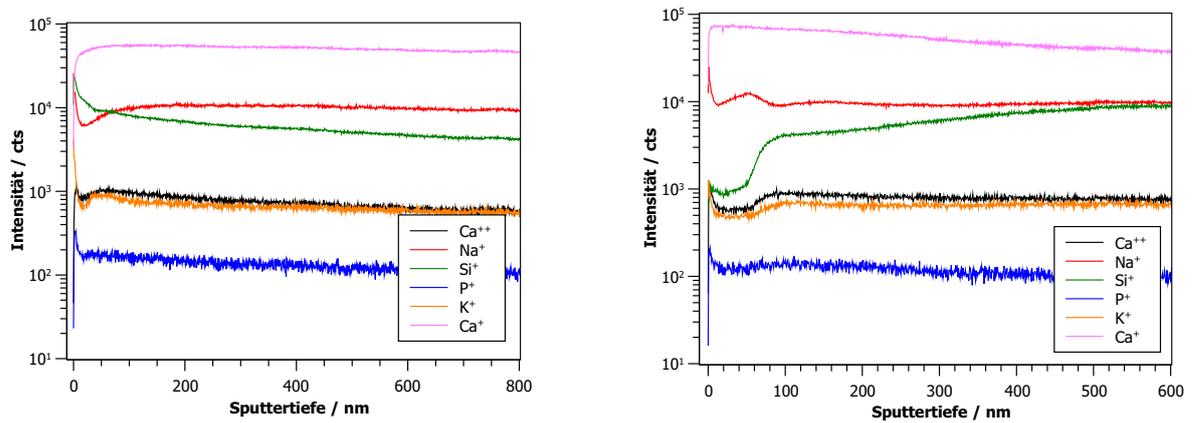


Abb. 9.29: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 24 h.

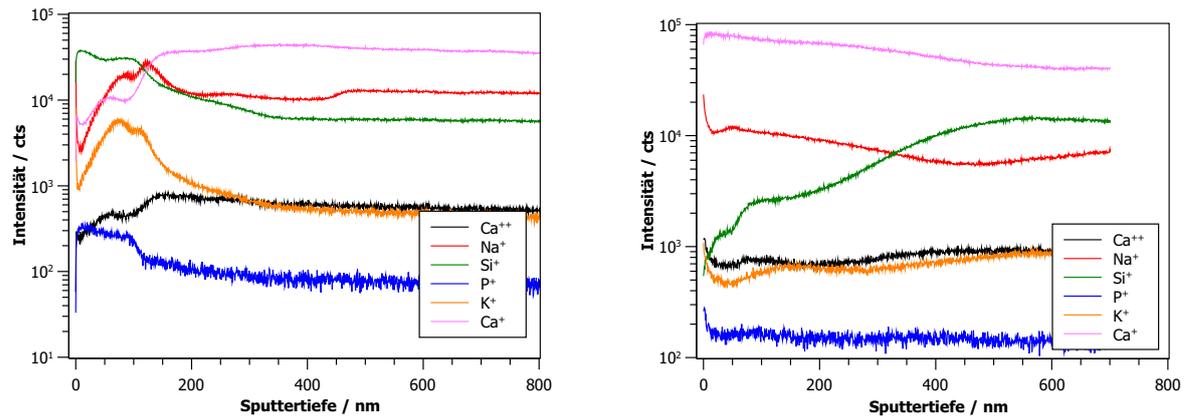


Abb. 9.30: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 24 h.

72 h

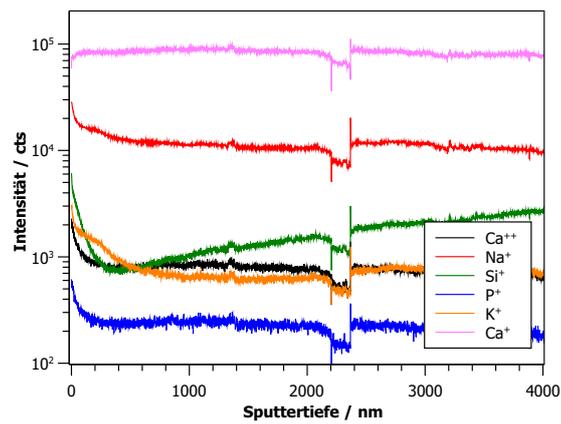


Abb. 9.31: Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 72 h.

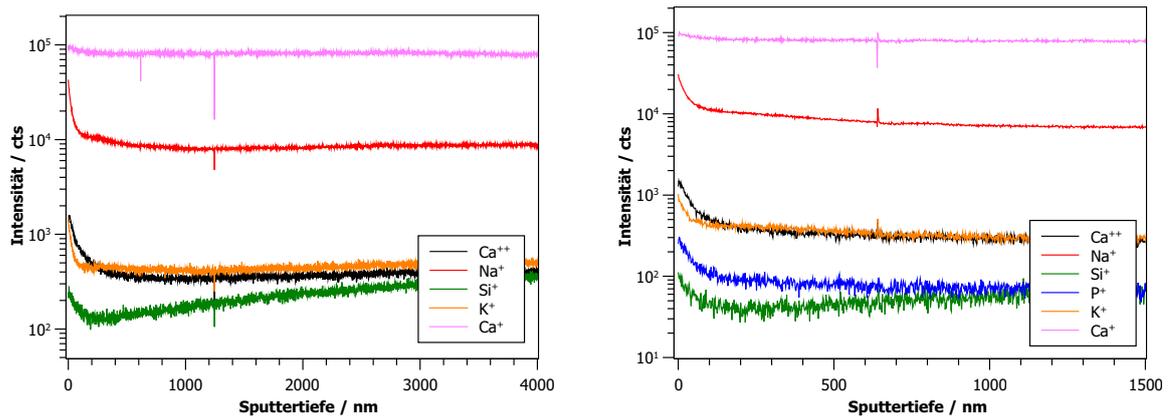


Abb. 9.32: Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 72 h.

ToF-SIMS-Tiefenprofile an Gläsern nach BIIT

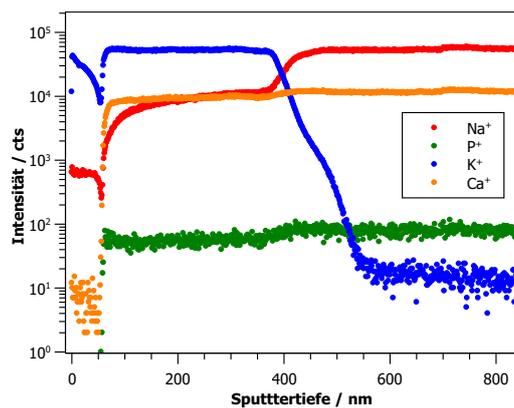


Abb. 9.33: Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca20 Glases. Bombardementbedingungen: $t = 20,57$ d; $T = 98^\circ\text{C}$; $U_{Rep} = 100$ V.

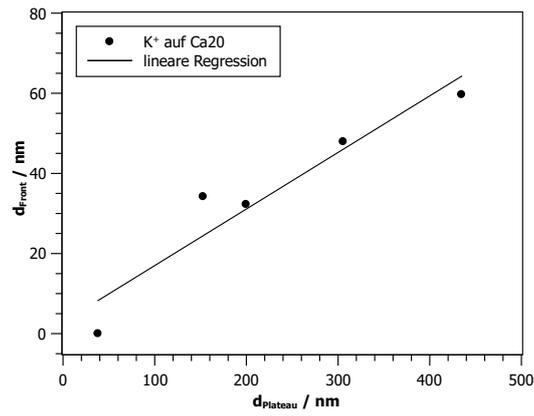


Abb. 9.34: Proportionalität der Dicke des Kaliumplateaus und der Dicke der Schicht vor der Probenoberfläche.

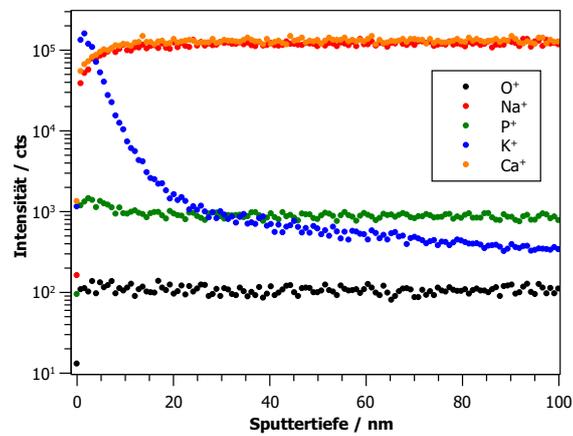


Abb. 9.35: Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca40 Glases. Bombardementbedingungen: $t = 6$ d; $T = 100$ °C; $U_{\text{Rep}} = 300$ V.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens bei der Glasherstellung. ^[19]	5
2.2	Zweidimensionale Projektion des SiO ₂ -Netzwerks in der (a) kristallinen und (b) gläsernen Form. ^[18]	6
2.4	Klassifikation von Phosphat-Tetraedern nach der Q^n -Terminologie. ^[22]	6
2.3	Glasstruktur mit Netzwerkwannder nach dem klassischen <i>Random Network Model</i> von <i>Warren</i> und <i>Biscoe</i> . ^[21]	7
2.5	Potentiallandschaft eines Glases mit möglichen Ionensprüngen. ^[25]	8
2.6	Reaktionsstufen an der Oberfläche eines Bioglases. ^[5]	13
2.7	Synthese von PPX nach dem <i>Gorham</i> -Prozess.	15
3.1	Darstellung der komplexen Impedanz in der <i>Gauß</i> schen Zahlenebene.	17
3.2	Realteil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für ein ionenleitendes Glas.	19
3.3	Schematische Darstellung der Messzelle für Impedanzspektroskopie (frei nach ^[45]).	20
3.4	Schematische Darstellung der elektrothermischen Polarisierung einer Glasprobe.	22
3.5	Schematische Darstellung eines ionenleitenden Glases nach elektrothermischer Polarisierung nach ^[49] .	22
3.6	Schematische Darstellung eines BIIT-Experiments.	24
3.7	Auftragung des Rückseitenstroms I_{back} als Funktion der Beschleunigungsspannung U_{Rep} . Die rote unterbrochene Linie zeigt den erwarteten Verlauf bei einem homogenen Ionenstrahl. Die blaue Linie zeigt die Ergebnisse der Simulation mit Hilfe der <i>Nernst-Planck-Poisson</i> -Gleichungen (NPP-Gleichungen, vgl. Kapitel 3.5). Weitere Erläuterungen finden sich im Text. ^[53]	25
3.8	Schematische Darstellung des Prinzips von SIMS. ^[58]	27
3.9	Schematische Darstellung der Grundkomponenten eines ToF-SIMS.	28
3.10	Schematische Darstellung eines LMIG-Emitters (links) und des Linsensystems der kompletten Primärionenkanone im ToF-SIMS ^[61] (rechts).	29
3.11	Sekundärionenbild einer Münze für ausgewählte Elemente. Helle Bereiche entsprechen einer hohen Zählrate für das jeweilige Ion (mc: <i>maximum ion count</i> , tc: <i>total ion count</i>). ^[73]	32
3.12	Vereinfachende Annahmen für Probe und Ionenstrahl im NPP-Modell.	36
3.13	Schema der Diskretisierung der Probe in einzelne Volumenelemente.	37
4.1	<i>Arrhenius</i> -Plots der CaXNa Gläser (links) und der CaXK Gläser (rechts).	39
4.2	<i>Arrhenius</i> -Plots der CaXRb Gläser (links) und der CaXCs Gläser (rechts).	40

4.3	<i>Arrhenius</i> -Plots der Ca30A Gläser.	41
4.4	<i>Arrhenius</i> -Plots der Ca20A Gläser (links) und der Ca40A Gläser (rechts).	41
4.5	Auftragung der Aktivierungsenergie gegen das Radienverhältnis von Calcium-zu-Alkaliion. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen einzig der Verdeutlichung. (Ionenradien nach ^[87]).	42
4.6	<i>Arrhenius</i> -Plot von 46S4.	43
4.7	TSDC-Messungen von 46S4 (links) und Ca30 (rechts) bei drei verschiedenen Polarisationsspannungen. Die Heizrate für die Depolarisationsstrommessung betrug $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$	43
4.8	Auftragung der gespeicherten Ladung gegen die Polarisationsspannung für 46S4 (links) und Ca30 (rechts). Der Punkt (0 0) wurde eingefügt, um den Verlauf der Kurven zu verdeutlichen.	44
4.9	TSDC-Messungen an 46S4 mit variabler Polarisationszeit t_{pol} (links) und gespeicherte Ladungsmenge in Abhängigkeit der Polarisationszeit (rechts).	45
4.10	Leitfähigkeitsspektrum (links) und Kapazitätsspektrum (rechts) von 46S4 zu verschiedenen Zeitpunkten der Polarisation ($T_{pol} = 200 \text{ °C}$, $U_{pol} = 250 \text{ V}$).	46
4.11	ToF-SIMS-Tiefenprofil von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 250 \text{ V}$, $T_{pol} = 200 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	48
4.12	Na-Tiefenprofil unter der Anode von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation mit verschiedenen Polarisationsspannungen. Die unterbrochene Linie markiert den Wendepunkt, welcher den Übergang von der Verarmungszone zum Volumen darstellt. ^[93]	50
4.13	Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 50 V polarisierten 46S4.	51
4.14	Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 250 V (links) und 490 V (rechts) polarisierten 46S4.	51
4.15	Modellbetrachtung der Ausbildung der Verarmungszonen unter der Anode.	53
4.16	ToF-SIMS-Tiefenprofil von Ca30 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 250 \text{ V}$, $T_{pol} = 240 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	54
4.17	Na-Tiefenprofil unter der Anode von Ca30 nach elektrothermischer Polarisation mit verschiedenen Polarisationsspannungen. Die unterbrochene Linie markiert den Wendepunkt, welcher den Übergang von der Verarmungszone zum Volumen darstellt. ^[93]	55
4.18	Spannungsabhängigkeit der Na-Verarmungszone unter der Anode für verschiedene Gläser. ^[93]	56
4.19	Abhängigkeit der Dicke der Verarmungszone vom Natriumgehalt für die CaX-Reihe. $T_{pol} = 240 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$	57
4.20	Tiefenprofil unter der Anode nach Polarisation ($U_{pol} = 250 \text{ V}$, $T_{pol} = 240 \text{ °C}$, $t_{pol} = 90 \text{ min}$) innerhalb der Ca30A-Reihe.	57
4.21	Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 50 V polarisierten Ca20 (links) bzw. Ca30 (rechts).	58

4.22 Vergleich der Dicke der Verarmungszone, die mit zwei verschiedenen Methoden (ToF-SIMS und Impedanzspektroskopie) ermittelt wurde. ^[93]	59
4.23 Massenverlust pro Flächeneinheit eines bei verschiedenen Polarisationsspannungen polarisiertes Ca30 Glases nach Einlegen in SBF. Gezeigt ist jeweils die Summe aus Anoden- und Kathodenseite.	60
4.24 Massenverlust pro Flächeneinheit eines bei 250 V polarisierten Ca30 Glases eingelegt in SBF. Vergleich zwischen Anoden- und Kathodenseite.	61
4.25 REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 3 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	62
4.26 REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 7 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	63
4.27 REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 10 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	64
4.28 REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 24 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	65
4.29 REM-Aufnahme von 46S4 nach Polarisation und 72 h in SBF. oben: Blindprobe, Mitte: 50 V Polarisationsspannung, unten: 250 V Polarisationsspannung. links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	66
4.30 Atomanteil von Calcium (links) und Phosphor (rechts) in der Oberfläche von 46S4 aufgetragen gegen die Zeit, die die Proben in SBF eingelegt waren.	67
4.31 Tiefenprofil einer Blindprobe, 7 h in SBF.	68
4.32 Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 7 h. . . .	69
4.33 Vergleich der Na-Verarmungszonen unter der Anode nach unterschiedlichen Zeitspannen in SBF-Lösung. Links: $U_{pol} = 50$ V, rechts: $U_{pol} = 250$ V.	70
4.34 Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca30 Glases.	72
4.35 Proportionalität der Dicke des Kaliumplateaus und der Dicke der Schicht vor der Probenoberfläche.	72
4.36 Normiertes Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca30 Glas.	73
4.37 Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ bei einem K^+ -Bombardement eines Ca30 Glases.	74
4.38 Experimentell ermitteltes und simuliertes Tiefenprofil von Natrium und Kalium einer mit Kaliumionen bombardierten Ca30 Probe.	75
4.39 Normiertes Tiefenprofil eines mit Caesiumionen bombardierten Ca30 Glas.	76
4.40 Experimentell ermitteltes und simuliertes Tiefenprofil von Natrium und Caesium einer mit Caesiumionen bombardierten Ca30 Probe.	77

4.41	Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ , Variation des Parameters a . links: Einfluss auf die Sigmoidfunktion, rechts: Einfluss auf das simulierte Tiefenprofil.	77
4.42	Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ , Variation des Parameters b . links: Einfluss auf die Sigmoidfunktion, rechts: Einfluss auf das simulierte Tiefenprofil.	78
4.43	Normiertes Tiefenprofil eines mit Rubidiumionen bombardierten Ca30 Glas. . . .	79
4.44	Experimentell ermitteltes und simuliertes Tiefenprofil von Natrium und Rubidium einer mit Rubidiumionen bombardierten Ca30 Probe.	80
4.45	Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Na^+ bei einem Rb^+ -Bombardement eines Ca30 Glases.	81
4.46	Tiefenprofil eines mit K^+ -Ionen bombardierten Ca30Rb Glases (links) sowie eines mit Rb^+ -Ionen bombardierten Ca30K Glases (rechts).	82
4.47	Konzentrationsabhängigkeit vom K^+ -Diffusionskoeffizienten für ein mit Rubidiumionen bombardiertes Ca30K Glas (Simulation 1) und ein mit Kaliumionen bombardiertes Ca30Rb Glas (Simulation 2).	83
4.48	Experimentell mit ToF-SIMS ermitteltes Tiefenprofil im Vergleich mit der Simulation. links: mit Rubidiumionen bombardiertes Ca30K, rechts: mit Kaliumionen bombardiertes Ca30Rb.	84
4.49	Tiefenprofil eines mit Caesiumionen bombardierten Ca30K Glases (links) und eines Ca30Rb Glases (rechts).	85
4.50	Proportionalität der Dicke des Caesiumplateaus und der Dicke der Schicht vor der Probenoberfläche.	86
4.51	Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit vom Na^+ -Diffusionskoeffizienten für verschiedene Bombardement-Experimente.	87
4.52	Tiefenprofil eines mit K^+ -Ionen bombardierten PPX-Films. Die kinetische Energie der Ionen betrug 15 eV (links) bzw. 150 eV (rechts).	90
4.53	links: Vergleich zwischen simulierten und experimentell ermitteltem Tiefenprofil zweier mit Kaliumionen bombardierter PPX-Filme mit unterschiedlicher kinetischer Energie. rechts: Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Kalium.	91
6.1	Temperaturprofil des Hochofens zur Herstellung der Gläser 46S4 (links) und CaX (rechts).	98
6.2	Experimenteller Aufbau für die Durchführung der Bioaktivitätsstudien.	99
9.1	links: TSDC-Messung von Ca20 bei drei verschiedenen Polarisationsspannungen. Die Heizrate für die Depolarisationsstrommessung betrug $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$. Über Integration konnten Ladungsmengen von $118,35 \text{ Cm}^{-2}$ (50 V), $178,56 \text{ Cm}^{-2}$ (250 V) und $283,70 \text{ Cm}^{-2}$ (490 V) ermittelt werden. rechts: Auftragung der gespeicherten Ladung gegen die Polarisationsspannung im Vergleich zu Ca30 und 46S4.	108

9.2	Kapazitätsspektren von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 200\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$) bei verschiedenen Polarisationsspannungen.	109
9.3	Kapazitätsspektren von Ca20 (links) und Ca30 (rechts) nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$) bei verschiedenen Polarisationsspannungen.	109
9.4	Kapazitätsspektren von Ca40 (links) und Ca50 (rechts) nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$) bei verschiedenen Polarisationsspannungen.	110
9.5	Kapazitätsspektren von Ca20K (links) und Ca20Rb (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten der Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $U_{pol} = 250\text{ V}$).	110
9.6	Kapazitätsspektren von Ca30K (links) und Ca30Rb (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten der Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $U_{pol} = 250\text{ V}$).	111
9.7	ToF-SIMS-Tiefenprofil von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 50\text{ V}$, $T_{pol} = 200\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	111
9.8	ToF-SIMS-Tiefenprofil von 46S4 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 490\text{ V}$, $T_{pol} = 200\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	112
9.9	ToF-SIMS-Tiefenprofil von Ca30 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 50\text{ V}$, $T_{pol} = 240\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$). links: Anodenseite, rechts: Kathodenseite.	112
9.10	ToF-SIMS-Tiefenprofil unter der Anode von Ca30 nach elektrothermischer Polarisation ($U_{pol} = 490\text{ V}$, $T_{pol} = 240\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$).	112
9.11	Na-Tiefenprofil unter der Anode von Ca20 nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$).	113
9.12	Na-Tiefenprofil unter der Anode von Ca40 (links) und Ca50 (rechts) nach elektrothermischer Polarisation ($T_{pol} = 240\text{ °C}$, $t_{pol} = 90\text{ min}$).	113
9.13	Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 250 V polarisierten Ca20 (links) und Ca30 (rechts).	113
9.14	Verlauf der Raumladungsdichte unter der Anode eines bei 490 V polarisierten Ca20 (links) und Ca30 (rechts).	114
9.15	Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 1 h.	114
9.16	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 1 h.	115
9.17	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 1 h.	115
9.18	Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 3 h.	116
9.19	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 3 h.	116
9.20	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 3 h.	117
9.21	Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 5 h.	117
9.22	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 5 h.	118

9.23	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 5 h. . . .	118
9.24	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 7 h. . . .	119
9.25	Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 10 h.	119
9.26	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 10 h. . . .	120
9.27	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 10 h. . .	120
9.28	Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 24 h.	121
9.29	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 24 h. . . .	121
9.30	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 250 V und anschließender Behandlung in SBF für 24 h. . .	122
9.31	Tiefenprofil einer 46S4 Blindprobe nach Behandlung in SBF für 72 h.	122
9.32	Tiefenprofil der Anodenseite (links) und Kathodenseite (rechts) einer 46S4 Probe nach Polarisation bei 50 V und anschließender Behandlung in SBF für 72 h. . . .	123
9.33	Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca20 Glases. Bombardementbedingungen: $t = 20,57$ d; $T = 98$ °C; $U_{Rep} = 100$ V.	123
9.34	Proportionalität der Dicke des Kaliumplateaus und der Dicke der Schicht vor der Probenoberfläche.	124
9.35	Tiefenprofil eines mit Kaliumionen bombardierten Ca40 Glases. Bombardementbedingungen: $t = 6$ d; $T = 100$ °C; $U_{Rep} = 300$ V.	124

Tabellenverzeichnis

2.1	Gruppeneinteilung von Biomaterialien.	11
2.2	Ionenkonzentrationen in simulierter Körperflüssigkeit (SBF).	14
3.1	Mögliche Peaks und deren Zuordnung für die Massenkali- bration. Ist keine Isotopennummer angegeben, so handelt es sich um das am häufigsten vorkommende Isotop.	35
4.1	Aktivierungsenergien der Calciumphosphatgläser bei unterschiedlichen Calcium- und Alkaliiongehalten. Die Aktivierungsenergie von Ca20Cs wurde von J. <i>Martin</i> mittels BIIT bestimmt.	40
4.2	Gespeicherte Ladung Q in Gläsern aus TSDC-Messungen.	44
4.3	Dicke der Verarmungszone unter der Anode für verschiedene Polarisations- spannungen und Gläser. $t_{pol} = 90$ min, $T_{pol} = 200$ °C (46S4), 240 °C (CaXA).	47
4.4	Dicke der Verarmungszone unter der Anode von 46S4 bei verschiedenen Polari- sationsspannungen.	50
4.5	Gespeicherte Ladung Q in 46S4 aus TSDC-Messungen bzw. aus ToF-SIMS Tie- fenprofilierungen.	52
4.6	Dicke der Verarmungszone unter der Anode für verschiedene Polarisations- spannungen. $t_{pol} = 90$ min, $T_{pol} = 240$ °C	56
4.7	Übersicht über die möglichen und durchgeführten BIIT-Experimente am Glas Ca30A.	86
6.1	Verwendete Chemikalien.	95
6.2	Verwendete Geräte.	96
6.3	Einwaage für die Herstellung des 46S4.	96
6.4	Einwaage für die Herstellung der CaX-Gläser.	97
6.5	Komponenten zur Herstellung der SBF-Lösung.	98